Versuche zur Halogenierung von Metalloxiden

Umsetzung von Vanadinmonoxid mit Mangan (II) - oxid und Magnesiumoxid

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Gerhardt Pausewang

aus Loosch

1965

8164

Versuche zur Halogenierung von Metalloxiden

Umsetzung von Vanadinmonoxid mit Mangan (II) - oxid und Magnesiumoxid

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Gerhardt Pausewang

aus Loosch

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1965

Dekan: Prof. Dr. Dr. G. Weitzel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rüdorff

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Bues

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen in der Zeit von Juni 1962 bis Dezember 1964 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer ,

Herrn Professor Dr. Walter R ü d o r f f ,

der mir das Thema dieser Arbeit zur Verfügung stellte, möchte ich an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung und Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Dem Direktor des Chemischen Instituts ,

Herrn Professor Dr. Eugen M ü l l e r ,

danke ich für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Inhaltsübersicht

Seite

A. VERSUCHE ZUR HALOGENIERUNG VON METALLOXIDEN ... 5

I. UEBER DIE UMSETZUNG VON FREONEN MIT METALLOXIDEN ... 7

1 Einleitung ... 7

2 Allgemeiner Teil ... 9

21 Ausgangssubstanzen ... 9

22 Umsetzung von Oxiden und Carbonaten mit CCl_2F_2 ... 1o

221 Versuchsanordnung ... 1o

222 Durchführung der Versuche ... 11

223 Ergebnisse ... 12

23 Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Metalloxiden mit CCl_2F_2 ... 22

231 Vorversuche ... 23

2311 Verhalten von CCl_2F_2 beim Durchleiten durch ein Monellrohr ... 24

2312 Verhalten von CCl_2F_2 beim Durchleiten durch ein Quarzrohr ... 25

232 Infrarotspektroskopische Untersuchung der gasförmigen Produkte bei Umsetzungen von Metalloxiden mit CCl_2F_2 ... 27

2321 Durchführung der Versuche ... 27

2322 Auswertung der Infrarotspektren ... 3o

23221 Untersuchung der thermischen Beständigkeit des CCl_2F_2 bei 7oo°C ... 3o

23222 Untersuchung der Reaktion $MgO + CCl_2F_2$ bei 7oo°C ... 31

23223 Untersuchung der Reaktion $Cr_2O_3 + CCl_2F_2$ bei 7oo°C ... 33

24 Thermodynamische Betrachtungen ... 37

241 Berechnung der freien Bildungsenthalpien für die Halogenierung von Magnesiumoxid und Chromoxid durch CCl_2F_2 ... 38

Seite

242 Modellreaktionen 39

243 Vergleich der Bildungsenthalpien von MeX_n und CX_4 pro Aequivalent 44

244 Zusammenhang zwischen Bildungsenthalpie und Gitterenergie 47

3 Experimenteller Teil 51

31 Analysenmethoden und -ergebnisse 51

311 Komplexometrische Titrationen 51

3111 Herstellung der Maßlösungen 51

3112 Bestimmungen 52

312 Jodometrische Bestimmung von Chrom in $CrCl_3$ 57

313 Manganometrische Bestimmung von Vanadin in VF_3 58

314 Bestimmung von Nb in NbO_2F 58

315 Bestimmung von Ruthenium und Chlorid in $RuCl_3$ 59

316 Chloridbestimmung nach VOLHARD 59

317 Fluoridbestimmungsmethoden 59

3171 Bestimmung von Fluorid als Bleibromofluorid 59

3172 Bestimmung von Fluorid nach der Pyrohydrolysenmethode 62

32 Infrarotspektroskopische Untersuchungen 65

321 Dampfdrucke verschiedener Verbindungen 65

322 Hochvakuumdestillation 65

323 Infrarotspektren und Bandentabellen 69

33 Thermodynamische Zustandsgrößen 74

34 Indizierungen von Zählrohraufnahmen der Erdalkalifluoridchloride 79

35 Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse der Umsetzungen von Metalloxiden bzw. -carbonaten mit CCl_2F_2 82

Seite

II. UNTERSUCHUNG DES VERHALTENS VON VANADINOXIDEN, VANADINCARBID UND VANADINNITRID GEGENUEBER THIONYLCHLORID UND TETRACHLORKOHLENSTOFF 93

1 E i n l e i t u n g 93

2 Herstellung der Vanadinverbindungen 94

21 Vanadin(V)-oxid, V_2O_5 94

22 Vanadin(IV)-oxid, VO_2 94

23 Vanadin(III)-oxid, V_2O_3 95

24 Vanadinoxid, VO 95

25 Vanadincarbid, VC 97

26 Vanadinnitrid, VN 97

3 Reinigung der Chlorierungsmittel 97

31 Thionylchlorid, $SOCl_2$ 97

32 Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 97

4 Beschreibung der Versuche 98

41 Versuchsanordnung zur Chlorierung mit $SOCl_2$ und CCl_4 .. 98

42 Durchführung der Chlorierungsversuche mit $SOCl_2$ und CCl_4 99

5 Untersuchung der bei der Chlorierung mit $SOCl_2$ und CCl_4 entstandenen Reaktionsprodukte 1oo

51 im Schiffchen 1oo

52 im Chlorierungsmittel 1oo

6 Versuchsergebnisse 1o1

61 Chlorierungsversuche mit Thionylchlorid 1o1

611 Einwirkung von $SOCl_2$ auf V_2O_5 ..... 1o1

612 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VO_2 ..... 1o2

613 Einwirkung von $SOCl_2$ auf V_2O_3 ..... 1o4

614 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VO 1o5

615 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VC 1o6

616 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VN 1o7

62 Chlorierungsversuche mit Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 ... 1o7

621 Einwirkung von CCl_4 auf die Vanadinoxide V_2O_5, VO_2 und V_2O_3 ..... 1o7

Seite

622 Einwirkung von CCl_4 auf VO 1o9
623 Einwirkung von CCl_4 auf VC 1o9
624 Einwirkung von CCl_4 auf VN 11o
7 Zusammenfassung 111

B. UMSETZUNG VON VANADINMONOXID MIT MANGAN(II)-OXID UND MAGNESIUMOXID 113

1 Einleitung 115
2 Allgemeiner Teil 117
21 Herstellung der Ausgangsverbindungen 117
211 Mangan(II)-oxid, MnO 117
212 Magnesiumoxid, MgO 117
213 Vanadinoxid, $VO_{1,o}$ 117
22 Herstellung der Reaktionsprodukte 117
23 Bestimmung des Oxydationsgrades 118
24 Auswertung der Zählrohraufnahmen 118
241 System MnO – VO 118
242 System MgO – VO 124
25 Zusammenfassung 129

3 Experimenteller Teil 13o
31 Herstellung der niederen Vanadinoxide 13o
311 $VO_{1,o}$ 13o
312 $VO_{o,53}$ 13o
32 Einstellung einer ungefähr o,1 N Cer(IV)-sulfatlösung 13o
33 Oxydationsgradbestimmung 131
34 Röntgendiagramme System MnO – VO und MgO – VO ... 134

A. VERSUCHE ZUR HALOGENIERUNG VON METALLOXIDEN

I. UEBER DIE UMSETZUNG VON FREONEN MIT METALLOXIDEN

1 Einleitung

Die Darstellung von wasserfreien, gutkristallisierten Metallfluoriden ist in den meisten Fällen präparativ immer noch eine nicht ganz einfache Aufgabe. Nur die Alkalifluoride und die Fluoride von Calcium, Strontium und Barium lassen sich aus wässriger Lösung in genügender Reinheit und wasserfrei gewinnen. Die Fluoride von Magnesium, Aluminium oder Nickel z.B. erhält man aus Lösungen dagegen nur wasserhaltig. Da beim Erhitzen Hydrolyse eintritt, muß die Entwässerung in einem wasserfreien Fluorwasserstoffstrom bei hoher Temperatur vorgenommen werden. Die Darstellung von Fluoriden höherwertiger Metalle, wie z.B. von TiF_4 oder ThF_4 gelingt nur bei Ausschluß von Wasser entweder durch direkte Fluorierung der Metalle oder durch Umsetzung der wasserfreien Chloride mit gasförmigem Fluorwasserstoff oder schließlich ausgehend von den Oxiden durch Behandeln mit COF_2 oder SF_4. Die beiden letztgenannten Fluorierungsmittel haben aber den Nachteil, daß sie sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und durch Spuren von Wasser unter HF-Abspaltung zerstört werden, so daß man nicht mit ihnen in Glas- oder Quarzgefäßen arbeiten kann. Dies gilt natürlich auch für Fluorierungen mit Fluorwasserstoff selbst. Eine einfachere Darstellung von wasserfreien Fluoriden mit einem leichter zu handhabenden Fluorierungsmittel wäre deshalb sehr wünschenswert.

In einem speziellen Fall - der Darstellung von UF_4 [1] - ist nun eine solche einfache Methode bekannt. Sie beruht auf der Umsetzung von UO_2, UO_3 oder U_3O_8 mit Dichlordifluormethan, CCl_2F_2, "FREON 12" bei 350 - 600°C. Noch besser geeignet soll $C_2Cl_2F_4$ ("FREON 114") sein. Diese Darstellungsmethode geht zurück auf eine Arbeit von W. RUFF und R. KEIM [2] über die Gewinnung und die Eigenschaften von CCl_2F_2. In dieser Veröffentlichung werden auch einige qualitative Versuche über die Einwirkung von CCl_2F_2 auf Metalle und Metalloxide mitgeteilt, doch berichten die Autoren nur, ob eine Reaktion eintrat oder nicht, eine Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde nicht vorgenommen. Merkwürdigerweise ist dieses bei den Uranoxiden sehr erfolgreiche Fluorierungsverfahren mit Freonen zur Darstellung anderer Metallfluoride anscheinend bisher noch nicht benutzt worden.

Nun enthalten die Freone neben Fluor auch Chlor, so daß mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß bestimmte Metalloxide mit diesen Verbindungen auch unter Bildung von Chloriden oder Oxidchloriden reagieren. Ein Hinweis dafür ist die Beobachtung von WEBB und YOUNG[3], daß bei der Umsetzung von WO_2 mit Dichlordifluormethan ein Gemisch von $WOCl_4$, WOF_4, WCl_6 und WF_6 entsteht. Es erschien daher wünschenswert, die Einwirkung von Freonen auf Metalloxide bzw. Metallcarbonate im Hinblick auf die Möglichkeit der präparativen Darstellung von wasserfreien Metallhalogeniden systematisch zu studieren. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich - mit einer Ausnahme - auf das "FREON 12", CCl_2F_2. Die Reaktionsfähigkeit von Nichtmetalloxiden wurde nur an einigen wenigen Beispielen untersucht, weil die Nichtmetallhalogenide meist leicht flüchtig sind und daher von den flüchtigen Reaktionsprodukten des Freons bzw. von nicht umgesetztem Freon nur durch Hochvakuumdestillation zu trennen sind. Dieser experimentelle Aufwand macht aber eine solche Darstellungsmethode uninteressant.

2 Allgemeiner Teil

21 Ausgangssubstanzen:

Metalloxide und -carbonate:

Für die Versuche wurden, soweit zugänglich, p.a.-Substanzen der Firmen MERCK, RIEDEL DE HAEN und FLUCKA verwendet. Es stellte sich im Laufe der Arbeit bald heraus, daß die Metallcarbonate bei der Einwirkung von CCl_2F_2 das gleiche Metallhalogenid liefern wie die entsprechenden Metalloxide. Daher wurde oft dem Carbonat als Ausgangssubstanz der Vorrang gegeben, wenn nur ein hochgeglühtes und daher weniger reaktionsfähiges Oxid zur Verfügung stand. Die einzelnen Substanzen werden im experimentellen Teil hinsichtlich Reinheit und Herkunft eingehend beschrieben.

Dichlordifluormethan:

Zur Verfügung stand handelsübliches CCl_2F_2, das von den FARBWERKEN HOECHST unter dem eingetragenen Warenzeichen "FRIGEN 12" (Lieferung nach DIN 8960 Kältemittel) in Bomben bezogen wurde. +)

CCl_2F_2 ist ein farbloses, unbrennbares, fast geruchloses, ungiftiges Gas mit Kp. - 29,8°C (krit. Temp. + 111,5°C, krit. Druck 40,8 Atm.).

Zur Prüfung auf Verunreinigungen durch Fremdgase wurde ein Infrarot-Spektrum aufgenommen (s. Abb. 1). Dieses zeigte nur die Banden des CCl_2F_2 (siehe dazu Tabelle 11). Nennenswerte Mengen an Verunreinigungen waren somit in dem Gas nicht vorhanden.

+) Den FARBWERKEN HOECHST bin ich für die kostenlose Ueberlassung von "FRIGEN 12" und "FRIGEN 114" zu großem Dank verpflichtet.

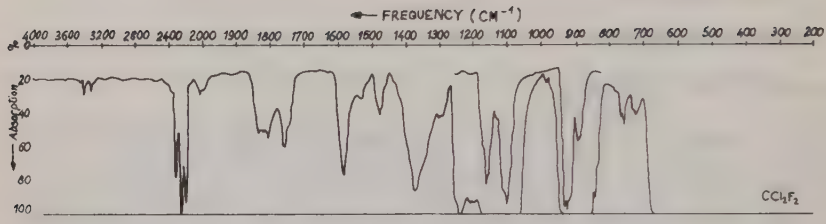


Abb. 1: Infrarotspektrum von CCl_2F_2 (bei 76o und 2 Torr)

22 Umsetzung von Oxiden und Carbonaten mit CCl_2F_2.

221 Versuchsanordnung:

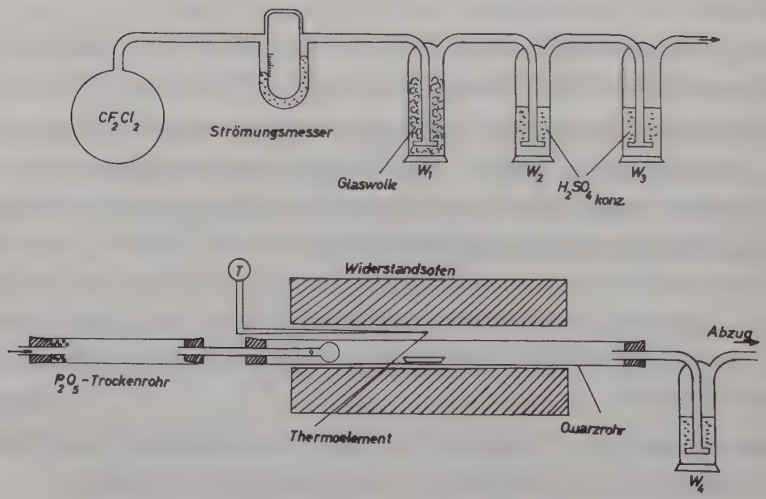


Abb. 2: Apparatur zur Umsetzung der Oxide und Carbonate mit CCl_2F_2

An die Stahlflasche mit "FRIGEN 12" wurde ein mit Paraffinöl gefüllter geeichter Strömungsmesser angeschlossen. Zur Reinigung mußte das Gas dann 3 Waschflaschen (W_1 - W_3) und ein P_2O_5- Trockenrohr passieren: W_1 enthielt Glaswolle, die Frittenwaschflaschen W_2 und W_3 waren mit konzentrierter H_2SO_4 beschickt. Das aus dem Trockenrohr austretende Gas wurde in das eigentliche Reaktionsrohr aus Quarzglas mit den Dimensionen 75o x 25 mm geleitet. Es befand sich in einem elektrisch geheizten Röhrenofen. Sowohl Eingangs- wie Austrittsöffnung dieses Rohres waren mit einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in deren Bohrungen das Einleitungs- bzw. Austrittsröhrchen steckten. Das Einleitungsröhrchen war einseitig zu einer Kugel aufgeblasen, so daß das Gas nicht zentral, sondern nur durch eine seitlich hinter der Kugel befindliche Oeffnung strömen konnte. Diese Anordnung bewirkte eine höhere Strömungsgeschwindigkeit zwischen der Kugel und der Wand des Reaktionsrohres und verhinderte somit, daß sublimierende Stoffe sich im vorderen Teil des Rohres absetzten. Die Temperatur über dem Platinschiffchen wurde mit einem zwischen Ofenwandung und Reaktionsrohr eingeführten Ni/CrNi-Thermoelement gemessen und mit Hilfe eines Thermoreglers konstant gehalten. Die Abgase gelangten über eine weitere Waschflasche W_4 in den Abzug.

222 Durchführung der Versuche:

Das entsprechende Oxid bzw. Carbonat - etwa 1 Gramm - wurde in ein Platinschiffchen eingewogen und in das kalte Reaktionsrohr gebracht. Dann wurde die Luft durch CCl_2F_2 verdrängt. Die Strömungsgeschwindigkeit bei den Versuchen war o,1 ml/sec. Nun wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht, die nach Möglichkeit stets tiefer als die Schmelz- oder Sublimationstemperatur des zu erwartenden Halogenids gewählt wurde. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 4oo und 8oo°C. Bei Temperaturen unterhalb 4oo°C war die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering; oberhalb von 8oo°C mußte damit gerechnet werden, daß neben CCl_2F_2 in beträchtlichem Maße auch Zerfallsprodukte des Freons an der Reaktion

beteiligt sind. Die Reaktionsdauer war erwartungsgemäß stark temperaturabhängig, im allgemeinen war aber die Umsetzung nach 8 Stunden beendet. In einigen Fällen mußte das Reaktionsprodukt nach Verreiben nochmals eingesetzt werden.

Nach dem Abkühlen wurde qualitativ auf Chlorid und Fluorid geprüft: zum Chloridnachweis wurde ein salpetersaurer Auszug des Reaktionsprodukts mit $AgNO_3$ versetzt; Fluorid war positiv, wenn der salzsaure Auszug eine Zirkonalizarin-S-Lösung entfärbte.

Zur Identifizierung des Reaktionsprodukts diente zunächst das Debyeogramm. Erschien das Reaktionsprodukt röntgenographisch einheitlich, so wurde außerdem eine Gesamtanalyse durchgeführt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch und mit Hilfe des IR-Spektrums analysiert.

223 Ergebnisse :

Die Ergebnisse sollen in der Reihenfolge der Gruppen des Periodischen Systems besprochen werden.

Hauptgruppen:

Wasserstoff: Da man daran denken könnte, die Umsetzung der Metalloxide mit CCl_2F_2 in Gegenwart von Wasserstoff durchzuführen, um durch letzteren eine Reduktion höherer Oxide zu niedrigeren Wertigkeitsstufen zu erreichen, wurde zunächst das Verhalten von CCl_2F_2 gegen Wasserstoff allein untersucht. Bis zu einer Temperatur von etwa 450°C war keine Reaktion festzustellen, wenn die beiden Gase zusammen durch ein erhitztes Rohr geleitet wurden. Bei 600°C entstanden [2] neben amorphem Kohlenstoff HCl und HF gemäß der Gleichung

$$CCl_2F_2 + 2\,H_2 \longrightarrow C + 2\,HF + 2\,HCl$$

Wasserstoff darf also bei der Halogenierung der Oxide mit Dichlordifluormethan nicht zugegen sein, weil dann das Reaktionsprodukt durch Kohlenstoff verunreinigt und das Quarzrohr durch den entstehenden Fluorwasserstoff zu stark angegriffen wird.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß wasserstoffhaltige Verbindungen wie $CHCl_2F$ an Stelle von CCl_2F_2 zur Halogenierung nicht geeignet sind, weil sie ähnlich wie ein Gemisch von CCl_2F_2 und Wasserstoff unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von HF in der Hitze reagieren. Diese Beobachtung ist auch von Forschern der BROWN-Universität [4] bei der Darstellung von UF_4 aus UO_2 und $CHCl_2F$ gemacht worden.

Erste Hauptgruppe : Bei den Alkalien wurden als Ausgangssubstanzen stets die Carbonate verwendet. Aus Li_2CO_3 entstand bei 700°C ein Gemisch von LiF und LiCl; Na_2CO_3 und K_2CO_3 bildeten dagegen ausschließlich die reinen Chloride.

Zweite Hauptgruppe : BeO lieferte bei 700 - 750°C Produkte, deren Fluorgehalt fast dem des BeF_2 entsprach. Es gelang jedoch nie, formelreines BeF_2 herzustellen, vermutlich löst das gebildete Berylliumfluorid (Schmelzpunkt 800°C) geringe Mengen BeO. Das Reaktionsprodukt fiel nämlich als leicht milchig trüber, hygroskopischer Schmelzkuchen an. Bei tieferer Temperatur war der Fluorgehalt stets zu niedrig, die Umsetzung also noch unvollständiger.

Aus MgO oder $MgCO_3$ entstand bei 700°C gut kristallisiertes MgF_2. Durch Verreiben des Produkts und nochmaliges kurzes Behandeln mit CCl_2F_2 bei der gleichen Temperatur wurde das Magnesiumfluorid absolut sauerstofffrei. Damit ist dieses Verfahren der Darstellung von MgF_2 aus $MgCO_3$ und wässriger HF überlegen. Zu erwähnen ist noch, daß auch entwässertes $MgCl_2$ mit Freon Magnesiumfluorid bildet.

Bei der Umsetzung von $CaCO_3$ mit CCl_2F_2 entstanden je nach Wahl der Versuchsbedingungen verschiedene Produkte; ihre Zusammensetzung entsprach

nach 8^h bei 700°C	$CaCO_3$ + CaClF
nach 5^h bei 800°C	CaClF
nach 26^h bei 700°C	CaF_2 + CaClF
nach 9^h bei 800°C	CaF_2

Diese Aufstellung zeigt, daß bei genügend langer Reaktionszeit und hoher Temperatur CaF_2 entsteht; nur durch langsames Aufheizen und kurze Behandlung bei 800°C konnte reines CaClF erhalten werden. Bei dieser Temperatur wird aber bereits etwas Kohlenstoff abgeschieden.

Aus den schwereren Erdalkalicarbonaten wurden selbst bei hoher Temperatur und langer Reaktionsdauer immer nur die Metallchloridfluoride gebildet. Die Röntgenaufnahmen der drei Chloridfluoride konnten tetragonal (PbClF-Typ) indiziert werden (siehe Tabelle 13 - 15).

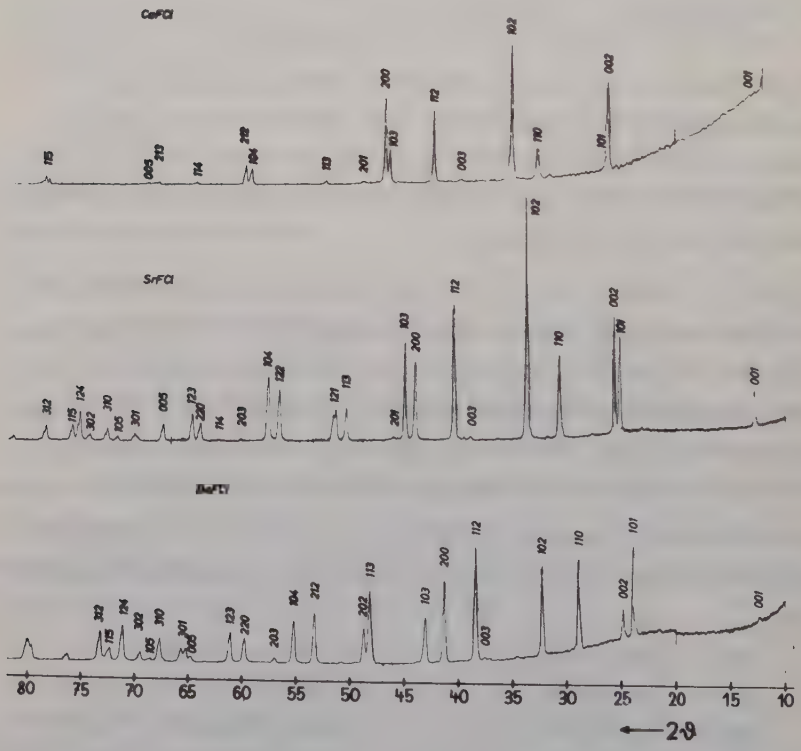


Abb. 3 : Zählrohraufnahmen der Erdalkalichloridfluoride

Die errechneten Gitterkonstanten sind :

	CaFCl		SrFCl		BaFCl	
	gefunden	Lit. Wert	gefunden	Lit. Wert	gefunden	Lit. Wert
a	3,89 Å	3,88 Å	4,11 Å	4,1o Å	4,37 Å	4,37 Å
c	6,82 Å	6,82 Å	6,96 Å	6,88 Å	7,21 Å	7,21 Å

Diese Verbindungen wurden von L. K. FREVEL, H. W. RINN und H. C. ANDERSON [5) 6)] durch Erhitzen von Gemischen entsprechender Metallchloride und -fluoride erhalten. Die Raumgruppe ist D_{4h}^{7} - P4/nmm. Die hier gefundenen Gitterkonstanten stimmen mit den Literaturwerten gut überein.

Dritte Hauptgruppe : Aus den Oxiden von Bor und Aluminium entstanden die Fluoride. Die Ausbeute an BF_3 war allerdings nur sehr gering, da die Reaktionstemperatur wegen des niedrigen Schmelzpunktes von B_2O_3 (294°C) entsprechend tief gehalten werden mußte.

Formelreines AlF_3 entstand aus Al_2O_3 bereits nach wenigen Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 6oo - 7oo°C. Dabei war es gleichgültig, ob hochgeglühtes oder reaktionsfähiges (nach BROCKMANN) Al_2O_3 als Ausgangssubstanz verwendet wurde.

Die Oxide der schwereren Elemente dieser Gruppe lieferten keine einheitlichen Reaktionsprodukte : aus Tl_2O_3 entstand z. B. bei 52o °C ein Gemisch aus TlCl und TlF, das teilweise flüchtig ging.

Vierte Hauptgruppe : Siliciumdioxid wurde erwartungsgemäß durch CCl_2F_2 zu SiF_4 umgesetzt. Diese Feststellung war nur eine Bestätigung der Prognose, die bereits zu Beginn der Versuche angesichts des angeätzten Quarzrohres gemacht wurde.

Bei Blei wurden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur verschiedene Reaktionsprodukte gefunden: bei 600 - 650°C entstand aus PbO oder Pb_3O_4 stets PbClF, oberhalb 700°C dagegen ein Sublimat von $PbCl_2$. (Die Sublimationstemperatur von $PbCl_2$ ist 681°C).

Fünfte Hauptgruppe : Unter Normaldruck verflüchtigt sich P_2O_5 der "M"-Form +) bei ungefähr 358°C. Unterhalb dieser Temperatur war keine Reaktion mit CCl_2F_2 nachweisbar. Wurde jedoch nach etwa 2 Stunden die Temperatur auf 420°C erhöht, so entwichen größere Mengen von Phosphorfluoriden. Der Verlust an nicht umgesetzten P_2O_5 durch Sublimation war unter diesen Bedingungen gering.

Aus Sb_2O_5 entstand bei 600°C ein Sublimat, das sowohl Chlorid als auch Fluorid enthielt. Diesen gemischten Antimonhalogeniden schreibt man im allgemeinen die Formel SbF_xCl_{5-x} (x=1 bis 5) [8] zu. Es gibt also kein eindeutig definiertes Chloridfluorid. So findet beim Zusammentreffen von $SbCl_5$ mit einem Fluorierungsmittel, z.B. HF, ein mehr oder weniger weitgehender Austausch des Chlors durch Fluor unter Bildung von Antimonfluoridchloriden statt.

Die Umsetzung von Bi_2O_3 mit CCl_2F_2 bei 600 - 650°C ergab analysenreines BiOCl.

+) Phosphorpentoxid bildet drei Modifikationen, von denen das handelsübliche $P_{2.5}O$ die metastabile Form "M" ist. Sie kristallisiert rhomboedrisch in einem Molekülgitter (P_4O_{10}) und sublimiert leicht bei 250°C und 10 Torr (GLIXELLI und BORATYNSKI) [7]. Von 260°C ab, schneller bei etwa 500°C wandelt sich die Form "M" in die Form "R" um. Diese kristallisiert in einem dreidimensionalen Atomgitter aus PO_4-Tetraedern und ist weniger flüchtig.

Nebengruppen :

Viele Oxide bzw. Carbonate der untersuchten Nebengruppenelemente bildeten leicht flüchtige Chloride, die sich erst außerhalb der Reaktionszone in fester Form absetzten. Da sich das Reaktionsprodukt mitunter auf einer größeren Fläche niederschlug, war es nicht möglich, dieses quantitativ zu erfassen und die Ausbeute in Beziehung zur Einwaage zu bringen.

Erste Nebengruppe : Aus $CuCO_3$ und CCl_2F_2 entstand bei 600°C Kupfer(II)-chlorid, das sich außerhalb der heißen Zone des Reaktionsrohres in Form gelbbrauner verfilzter Nadeln niederschlug.

Zweite Nebengruppe : Bei der Umsetzung von ZnO mit CCl_2F_2 entwich bei 650°C Zinkchlorid. In gleicher Weise entstand bei 700°C aus $CdCO_3$ Cadmiumchlorid in großen farblosen Blättchen und bei 450°C aus HgO Quecksilber(II)-chlorid.

Dritte Nebengruppe : Die Oxide des Scandiums, Yttriums und Lanthans setzten sich zu nichtflüchtigen, analysenreinen Fluoriden um. Genau so verhielten sich die untersuchten Oxide der Lanthaniden CeO_2, Nd_2O_3, Eu_2O_3 und der Actiniden ThO_2 und UO_3. Bemerkenswert ist, daß auch YCl_3 bei 400°C in das entsprechende Fluorid überführt werden konnte. Sehr wahrscheinlich liefern die Oxide und Chloride der anderen in dieser Gruppe aufgeführten Elemente gleichfalls Fluoride.

Vierte Nebengruppe : Bei der Umsetzung von TiO_2 (Anatas) mit CCl_2F_2 entstanden nebeneinander TiF_4, $TiCl_4$ und das hellgelbe $TiCl_2F_2$. Titantetrachlorid konnte von den übrigen Komponenten durch leichtes Erwärmen unter gleichzeitigem Evakuieren abgetrennt werden.

Aus Zirkondioxid entstand ohne Bildung zirkonhaltiger Nebenprodukte bei 550°C analysenreines ZrF_4.

Fünfte Nebengruppe : Die Vanadinoxide verhielten sich unterschiedlich gegen CCl_2F_2 : V_2O_5 und VO_2 reagierten erst zwischen 500 und 600°C unter Bildung von flüchtigem $VOCl_3$ bzw. VCl_4 . Der Rückstand im Schiffchen war jeweils identisch mit der eingesetzten Substanz.

Aus V_2O_3 und "FRIGEN 12" entstand ab 400°C neben den flüchtigen Verbindungen VCl_4 und $VOCl_3$ festes VF_3, das aber mehr oder weniger mit noch nicht umgesetztem V_2O_3 verunreinigt war. Zur Feststellung der Reaktionsbedingungen, unter denen reines VF_3 entsteht, wurde eine ganze Reihe von Versuchen durchgeführt (siehe Tab. 1), bei denen stets von 1,000 g V_2O_3 ausgegangen wurde. Zur Beurteilung der Reinheit des VF_3 wurde der Vanadingehalt des Reaktionsprodukts manganometrisch bestimmt: reines V_2O_3 enthält 68,0% Vanadin, reines VF_3 47,2% Vanadin.

Durch Erhöhung der Temperatur ließ sich zwar die Reinheit des Vanadin(III)-fluorids verbessern, aber dafür mußte eine Verringerung der Ausbeute in Kauf genommen werden, da mit steigender Temperatur der flüchtige Anteil an Chloriden sich vergrößerte. Es gelingt also nicht, aus V_2O_3 und CCl_2F_2 reines VF_3 mit einer einigermaßen befriedigenden Ausbeute zu erhalten.

Eine Verbesserung der Ausbeute bei guter Reinheit konnte jedoch erreicht werden, als eine Chlorfluorkohlenwasserstoffverbindung verwendet wurde, die weniger Chlor enthält und gleichzeitig reaktionsträger als CCl_2F_2 ist. Dies trifft für $C_2Cl_2F_4$ ("FRIGEN 114") zu, da sich in dieser Verbindung der von den Fluoratomen jedes C-Atoms ausgeübte Stabilisierungseffekt wechselseitig auf beide Chloratome auswirkt. Das Vanadin(III)-fluorid, das bei 600°C mit "FRIGEN 114" erhalten wurde, war analysenrein. Die Ausbeute lag bei 55% der Theorie. Somit ist diese Methode der Darstellung von VF_3 der bisher üblichen aus VCl_3 und wasserfreiem HF weit überlegen.

Nb_2O_5 ergab bei 400°C reines NbO_2F.

Tabelle 1 : Umsetzung von V_2O_3 mit CCl_2F_2 unter verschiedenen Bedingungen

Die Einwaage an V_2O_3 betrug bei allen Versuchen 1,ooo g

Reaktionsdauer in Stunden	Reaktionstemperatur in°C	festes Produkt: Rückwaage in Gramm	festes Produkt: Farbe	festes Produkt: Vanadingehalt in Prozent	hydrolysierte flüchtige Lösung
12	3oo	o,9998	schwarz	67,9	-
12 und 1	4oo 55o	o,9688	oberflächlich grau-grün	67,o	blau-grün: $\underline{V^{4+}} + V^{5+}$
12 und 1	43o 6oo	o,6223	grau-grün	5o,3	grün: $V^{4+} + V^{5+}$
9 und 1	45o 5oo	o,6496	grau-grün	5o,5	grün: $V^{4+} + V^{5+}$
4	5oo	o,9268	grau-grün	52,8	
12	5oo	o,7994	grau-grün	5o,1	hellgrün: $V^{4+} + \underline{V^{5+}}$
18	5oo	o,61o8	grau-grün	48,5	hellgrün-gelb: $V^{4+} + \underline{V^{5+}}$
12	55o	o,2898	gelb-grün	47,8	gelb: $V^{4+} + \underline{V^{5+}}$
1	7oo	-			gelb: V^{5+}

Sechste Nebengruppe : Aus Chrom(III)-oxid und CCl_2F_2 entstand bei 7oo - 75o°C pfirsichblütenrotes $CrCl_3$. Es wurden Blättchen mit einer Oberfläche bis zu o,8 cm^2 erhalten. Die Analyse bestätigte ihre hohe Reinheit.

Bei Verwendung von CrF_3 als Ausgangsprodukt entstand ebenfalls $CrCl_3$. Auch das Sulfid Cr_2S_3 reagierte unter Chloridbildung.

Bei der Umsetzung von WO_3 und MoO_3 bei 5oo - 62o°C sublimierte WO_2Cl_2 bzw. MoO_2Cl_2 ; aus WO_2 entstanden in der Hauptsache $WOCl_4$ und WOF_4.

Siebte Nebengruppe : Versuche, aus MnO oder MnO_2 ein definiertes Halogenid herzustellen, schlugen fehl. Die Reaktionsprodukte enthielten zwar Chlorid, doch erbrachte weder die Analyse noch das Röntgenbild einen Hinweis auf ein bestimmtes Chlorid.

Aus Rheniumdioxid und CCl_2F_2 entstand bei 5oo°C als Hauptprodukt $ReOCl_4$.

Achte Nebengruppe : Von den Elementen dieser Gruppe wurden die Oxide Fe_2O_3, RuO_2 sowie die Carbonate $CoCO_3$ und $NiCO_3$ mit CCl_2F_2 umgesetzt. In allen Fällen entstanden die reinen Chloride als Sublimat in sehr gut ausgebildeten, z.T. ungewöhnlich großen Kristallen: $FeCl_3$, $RuCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$. NiF_2 verhielt sich wie CrF_3 und konnte bei 75o°C zu $NiCl_2$ umgesetzt werden.

Iridium(III)-chlorid konnte auf diesem Wege nicht hergestellt werden, da $IrCl_3$ bei 6oo°C bereits in die Elemente zerfällt. Unterhalb dieser Temperatur war keine Reaktion zwischen IrO_2 und CCl_2F_2 festzustellen.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse, nach dem Periodischen System geordnet, zusammengestellt. Aus dieser Aufstellung lassen sich einige Regeln erkennen:
In den Hauptgruppen entstehen aus den Oxiden bzw. Carbonaten der Metalle mit kleineren Kationen Fluoride (LiF, BeF_2, MgF_2, AlF_3, SiF_4).

Tabelle 2 : Uebersicht über die bei der Umsetzung von Metalloxiden mit CCl_2F_2 erhaltenen Metallhalogenide

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	III A	IV A	V A
HF HCl													
LiF LiCl	BeF_2										BF_3		
NaCl	MgF_2										AlF_3	SiF_4	PF_5
KCl	CaFCl CaF_2	ScF_3	$TiCl_4$ TiF_4 TiF_2Cl_2	VF_3 VCl_4	$CrCl_3$	$MnCl_x$	$FeCl_3$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$	$GaCl_3$	-	-
	SrFCl	YF_3	ZrF_4	NbO_2F	MoO_2Cl_2	-	$RuCl_3$	-	-	-	$CdCl_2$	-	-	SbF_xCl_{5-x}
	BaFCl	LaF_3	-	-	WO_2Cl_2	$ReOCl_4$	-	Ir	-	-	$HgCl_2$	TlCl TlF	PbFCl	BiOCl

Lanthaniden: CeF_3, NdF_3, EuF_3

Actiniden : ThF_4, UF_4

Bei größeren Kationen treten Chloridfluoride, Oxidchloride oder reine Chloride auf : CaClF, SrClF, BaClF, PbClF, $SbCl_{5-x}F_x$, BiOCl, NaCl, KCl.

In den Nebengruppen bilden die Elemente der 3. Gruppe und ebenso die Lanthaniden und Actiniden ausnahmslos Fluoride. In allen diesen Verbindungen hat das Kation in seiner äußersten "Schale" die Konfiguration s^2p^6 (bei den Lanthaniden und Actiniden befinden sich auf inneren Niveaus noch f-Elektronen).

Von der 6. Nebengruppe über die 8. bis zur 2. Nebengruppe entstehen ausschließlich Chloride bzw. Oxidchloride, wenn diese leicht flüchtig sind wie MoO_2Cl_2 oder WO_2Cl_2. In der 4. und 5. Nebengruppe liefern die Anfangsglieder Titan und Vanadin Fluoride und Chloride, Zirkonium nur das Fluorid. Die Elemente dieser beiden Gruppen bilden also auch im Reaktionsvermögen den Uebergang von der 3. zur 6. Nebengruppe.

23 Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Metalloxiden mit CCl_2F_2.

Um der Beantwortung der Frage näher zu kommen, warum gewisse Metalloxide bei der Reaktion mit CCl_2F_2 Fluoride, andere dagegen ausschließlich Chloride liefern, erschien es notwendig, auch die flüchtigen, kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte zu identifizieren.

Zunächst mußte aber die thermische Beständigkeit von CCl_2F_2 untersucht werden, denn es wäre ja möglich, daß an der Umsetzung mit den Oxiden eventuell auftretende Zerfallsprodukte des CCl_2F_2 maßgeblich beteiligt sind. Folgende Reaktionen kommen bei höherer Temperatur in Betracht :

$$2\ CCl_2F_2 \longrightarrow C_2Cl_2F_4 + Cl_2$$

$$\text{oder}\quad 2\ CCl_2F_2 \longrightarrow C_2F_4 + 2\ Cl_2$$

wobei im letzteren Fall sich weitere Polymerisationsreaktionen an die Bildung von C_2F_4 anschließen können. Schließlich war auch mit einer Reaktion von CCl_2F_2 mit dem Material des Reaktionsrohres zu rechnen.

231 Vorversuche

Ein langsamer CCl_2F_2- Strom (o,1 ml/sec) wurde a) durch ein Monellrohr, b) durch ein Quarzrohr geleitet. Die Rohre wurden von 4oo - 7oo°C stufenweise erhitzt. Die das Rohr verlassenden Gase konnten über einen Dreiweghahn wahlweise durch eine Frittenwaschflasche mit $Ba(OH)_2$ oder durch eine zweite Waschflasche mit H_2SO_4-saurer KJ-Stärke-Lösung geleitet werden (siehe Abb. 4). Durch letztere sollte in den Abgasen auftretendes freies Cl_2, durch die $Ba(OH)_2$-Lösung CO_2 - entstanden durch Hydrolyse von COF_2 oder $COCl_2$ - nachgewiesen werden. Nach Abschluß des Versuchs wurde außerdem die $Ba(OH)_2$-Lösung auf die Anwesenheit

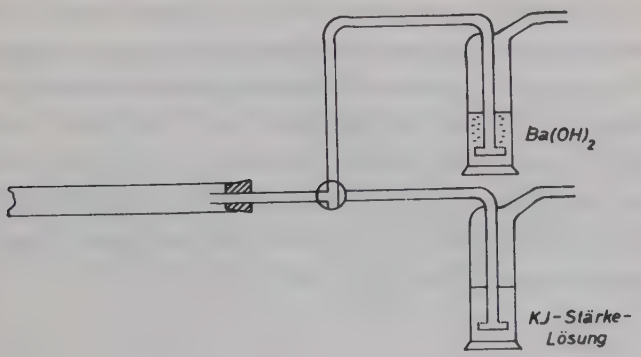


Abb. 4 : Anordnung der Frittenwaschflaschen bei der Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte

von Chlorid (als AgCl) und Fluorid (Entfärbung von Zirkon-Alizarin-S-Lack) untersucht. Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

2311 Verhalten von CCl_2F_2 beim Durchleiten durch ein Monellrohr.

Reaktions-temperatur in °C	Reaktions-dauer in Minuten	Prüfung auf Cl_2	Cl^-	F^-	CO_2
4oo	3o	negativ	negativ	negativ	negativ
5oo	3o	"	"	"	"
6oo	3o	"	"	"	"
65o	6o	"	"	"	"
7oo	6o	"	"	"	"

Von 6oo°C an nahm die Strömungsgeschwindigkeit der Abgase stark ab, obgleich die des CCl_2F_2 konstant blieb. Eine Untersuchung des Monellrohres nach der Reaktion ergab, daß dieses innen mit einer weißen Schicht überzogen war. Diese weiße Substanz konnte mit Hilfe einer Debye-Scherrer-Aufnahme als Kupfer(I)-chlorid identifiziert werden. Die Verwendung von Monell als Material für das Rohr scheidet also aus, da diese Legierung ab 6oo°C zu stark durch CCl_2F_2 angegriffen wird. Erwähnt sei, daß auch Platin - wie weitere Versuche ergeben haben - mit CCl_2F_2 ab 75o°C unter Bildung von $PtCl_2$ reagiert.

2312 Verhalten von CCl_2F_2 beim Durchleiten durch ein Quarzrohr

Reaktions-temperatur in °C	Reaktions-dauer in Minuten	Prüfung auf Cl_2	Cl^-	F^-	CO_2
4oo	3o	negativ	negativ	negativ	negativ
5oo	3o	"	"	"	"
6oo	3o	"	"	"	"
65o	6o	schwach positiv	positiv	positiv	positiv

Daraus geht hervor, daß auch das Quarzrohr oberhalb 65o°C nicht völlig resistent ist. Dies zeigte sich ferner darin, daß das Rohr nach der Reaktion etwas angeätzt war. Die nachgewiesenen Reaktionsprodukte deuten auf die Reaktion

$$SiO_2 + 2\ CCl_2F_2 \longrightarrow SiF_4 + 2\ COCl_2$$

siehe dazu auch S. 15. Sowohl SiF_4 wie auch $COCl_2$ werden durch die Barytwasserlösung hydrolytisch in CO_2, Cl^- und F^- gespalten.

Das freie Chlor kann durch den thermischen Zerfall von $COCl_2$ oder durch einen Zerfall des CCl_2F_2 entstanden sein. Wenn letzteres zuträfe, dann müßten aber Zersetzungsprodukte von CCl_2F_2, wie z.B. $C_2Cl_2F_4$ oder C_2F_4 nachweisbar sein. Diese Verbindungen konnten, wie später gezeigt wird, im IR-Spektrum nicht gefunden werden.

Ueber den thermischen Zerfall des Phosgens gibt es eine große Anzahl von Untersuchungen. [9) 1o) 11) 12)]

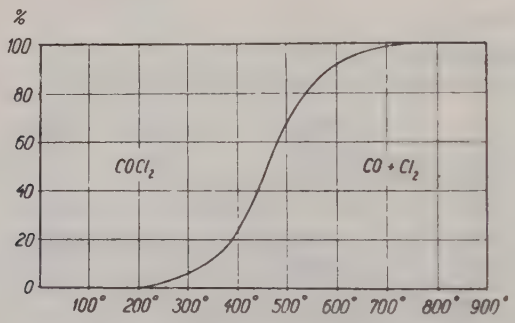


Abb. 5 : Thermisches Verhalten von $COCl_2$ bei 76o Torr

Die graphische Darstellung zeigt die Lage des $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ - Gleichgewichts. Danach ist $COCl_2$ bei 65o - 7oo°C praktisch vollständig zerfallen, wenn das System abgeschlossen und die Erhitzungsdauer genügend lang ist. Diese Bedingungen waren bei den hier durchgeführten Versuchen aber nicht gegeben. Das gebildete $COCl_2$ blieb nur kurze Zeit in der heißen Zone, so daß ein vollständiger Zerfall nicht anzunehmen ist. Andererseits wird in dem kühleren Teil des Reaktionsrohres wieder die Rückreaktion zu $COCl_2$ eintreten können.

Das Ergebnis dieser Versuche läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß CCl_2F_2 unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen bei 7oo°C noch nicht in nachweisbarem Umfang zerfällt, daß aber bei Verwendung eines Quarzrohres ab 65o°C Siliciumtetrafluorid und Phosgen, bzw. CO und Cl_2, gebildet werden. Da alle diese Verbindungen leicht flüchtig sind, besteht, solange Feuchtigkeit ausgeschlossen wird, keine Gefahr einer Verunreinigung der gebildeten Metallfluoride bzw. -chloride.

232 Infrarotspektroskopische Untersuchung [13)14)] der gasförmigen Produkte bei Umsetzungen von Metalloxiden mit CCl_2F_2 .

Die bei der Umsetzung von Metalloxiden mit CCl_2F_2 auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukte lassen sich nebeneinander am einfachsten durch ihr IR-Spektrum nachweisen.

2321 Durchführung der Versuche :

Die Apparatur für diese Versuche war ähnlich beschaffen wie die auf S. 11 beschriebene. Anstelle der Waschflasche wurde eine Kühlfalle (siehe Abb. 6) an das Reaktionsrohr angeschlossen. Die Apparatur war durch ein mit Quecksilber gefülltes Manometer einseitig abgeschlossen, so daß alle flüchtigen Reaktionsprodukte in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensierten.

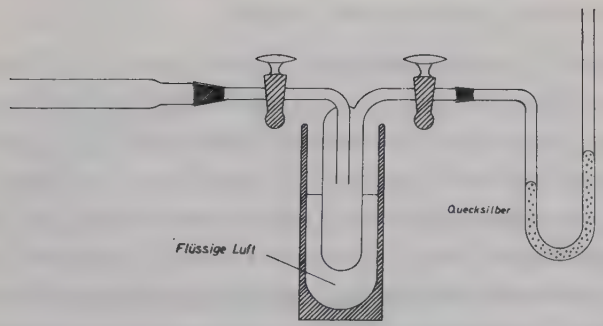


Abb. 6 : Versuchsanordnung zum Auffangen der gasförmigen Reaktionsprodukte

Eine bestimmte Menge des Oxids wurde in einem Platinschiffchen auf die Reaktionstemperatur von 7oo°C gebracht. Erst dann wurde 7 Stunden lang CCl_2F_2 über das Oxid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von o,1 ml/sec geleitet. Die Trennung bzw. Anreicherung der einzelnen gasförmigen Komponenten war nur mit Hilfe einer Hochvakuumdestillation möglich. In einem orientierenden Versuch hatte sich nämlich gezeigt, daß der Anteil an nicht umgesetztem CCl_2F_2 in dem Abgas so hoch war, so daß neben diesem andere Verbindungen im Infrarotspektrum nicht erkannt werden konnten.

Die Dampfdruckkurven aller Verbindungen, mit deren Auftreten gerechnet werden konnte, sind in dem Druck-Temperatur-Diagramm der Abb. 7 eingetragen.

Es war wegen der z.T. nahe beieinander liegenden Siedepunkte von vornherein unwahrscheinlich, daß die einzelnen Komponenten bei e i n e r Destillation rein anfallen würden. Außerdem war, wie schon erwähnt, das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten zum überschüssigen CCl_2F_2 denkbar ungünstig. So konnte es nur das Ziel sein, die Reaktionsprodukte in einzelnen Fraktionen so anzureichern, daß sie an Hand ihrer Infrarotspektren erkannt werden konnten.

Die Kühlfalle, die das Gasgemisch enthielt, wurde an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und die gesamte Apparatur bis auf $1o^{-3}$ Torr evakuiert. Dann wurde das Pumpenaggregat gegen die übrige Apparatur geschlossen und die Kühlung von der Kühlfalle entfernt. Das Gasgemisch strömte nun in die Apparatur und wurde dann in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise in mehrere Fraktionen getrennt. Von jeder Fraktion wurde mit dem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer ein Infrarotspektrum aufgenommen. Die bei Zimmertemperatur flüssigen Komponenten konnten im BECKMANN-Gaschromatographen nach ihren Siedepunkten aufgetrennt und mit Vergleichssubstanzen identifiziert werden.

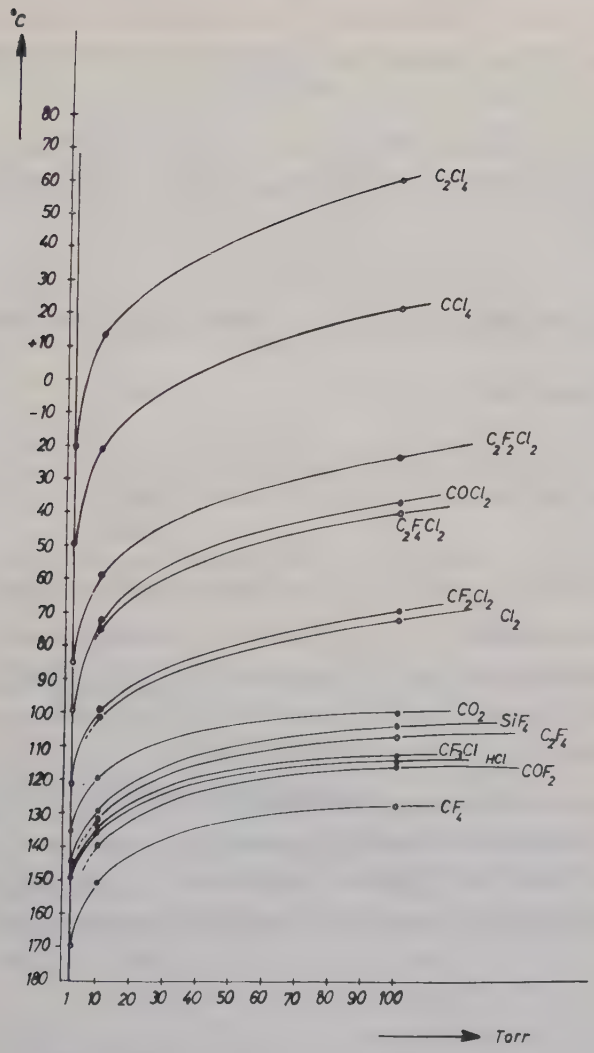


Abb. 7 : Dampfdruckkurven von Verbindungen, mit deren Auftreten gerechnet wurde

2322 Auswertung der Infrarotspektren.

23221 Untersuchung der thermischen Beständigkeit des CCl_2F_2 bei 7oo°C.

Die beim Durchleiten von CCl_2F_2 durch ein auf 7oo°C erhitztes Quarzrohr erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in folgende Fraktionen aufgetrennt :

Fraktion von	nachgewiesene Verbindungen+)
- 18o° bis - 13o°C	SiF_4
- 13o° bis - 9o°C	SiF_4 $COCl_2$
- 9o° bis + 15°C	$COCl_2$

Bei einem Intensitätsvergleich der Banden von SiF_4 und CCl_2F_2 muß man beachten, daß die Infrarotbanden von Bindungen, an denen Si-Atome beteiligt sind, etwa 5 mal intensiver sind als die der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Die Gründe dafür werden von WRIGHT und HUNTER[15] erörtert.

+) In dieser und in den folgenden Tabellen wird das in verschiedenen Fraktionen gefundene Dichlordifluormethan nicht aufgeführt.

Neben den Banden des SiF_4 wurde noch die stärkste Bande von $COCl_2$ bei 845 cm^{-1} beobachtet. Daraus folgt in Bestätigung der Vorversuche von S. 25 , daß das Quarzrohr mit CCl_2F_2 unter Bildung von SiF_4 und $COCl_2$ reagiert hat. Chlor konnte auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden, da seine stärkste Bande bei 557 cm^{-1}, also außerhalb des Aufnahmebereichs liegt. Seine Anwesenheit ist aber bereits durch die Vorversuche bewiesen. Da außer SiF_4 und $COCl_2$ in den Spektren keine Reaktionsprodukte festgestellt wurden, die auf einen thermischen Zerfall des CCl_2F_2 hindeuten, ist es sehr wahrscheinlich, daß das freie Chlor - zumindest überwiegend - durch den thermischen Zerfall des $COCl_2$ entstanden ist.

23222 Untersuchung der Reaktion MgO + CCl_2F_2 bei 7oo°C.

Bei dieser Umsetzung waren neben Magnesiumfluorid gasförmige, flüssige und feste kohlenstoffhaltige Produkte entstanden. Ein Teil der flüssigen Produkte kondensierte sich bereits im kalten Teil des Reaktionsrohres, wo auch kristallines C_2Cl_6 sich absetzte. Mit dem Gaschromatographen konnten in der Flüssigkeit 2 Verbindungen nachgewiesen und identifiziert werden : C_2Cl_4 (Kp. + 121°C) und CCl_4 (Kp. + 77°C). Das Gasgemisch in der Kühlfalle enthielt folgende Verbindungen:

Fraktion von	nachgewiesene Verbindungen
- 18o° bis - 13o°C	SiF_4
- 13o° bis - 1oo°C	SiF_4 CO_2
- 1oo° bis - 85°C	CO_2 $COCl_2$
- 85° bis + 15°C	$COCl_2$ CCl_4

Bei der Reaktion entstehen also folgende C-haltige Verbindungen: C_2Cl_6, C_2Cl_4, CCl_4, $COCl_2$ und CO_2. Wesentlich ist, daß außer nicht umgesetztem CCl_2F_2 keine fluorhaltigen Kohlenstoffverbindungen nachzuweisen sind.

Die Bildung von CO_2 kann bei diesen Versuchen nicht auf eine hydrolytische Spaltung von $COCl_2$ zurückgeführt werden, da das Magnesiumoxid vor der Reaktion hoch geglüht und somit wasserfrei war und die Umsetzung unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt wurde. Außerdem müßte dann der bei der Hydrolyse entstehende Chlorwasserstoff durch seine Bande bei 1800 cm^{-1} nachzuweisen sein.

Die Bildung von MgF_2 erfolgt wahrscheinlich in erster Linie nach :

(1) $$MgO + CCl_2F_2 \longrightarrow MgF_2 + COCl_2 \downarrow CO + Cl_2$$

Das Gleichgewicht $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ ist schon auf S. 26 besprochen worden.

Um das Auftreten von C_2Cl_6, C_2Cl_4, CCl_4 und CO_2 zu erklären, kommen die weiteren Neben- bzw. Folgereaktionen in Betracht:

(2) $$MgO + CO + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2 + CO_2$$

(3) $$MgCl_2 + CCl_2F_2 \longrightarrow MgF_2 + CCl_4$$

Die Reaktion (2) entspricht der bekannten technischen Darstellung von $AlCl_3$ aus Al_2O_3, Kohlenmonoxid und Chlor. Die Umsetzung von $MgCl_2$ mit CCl_2F_2 zum Fluorid (3) konnte experimentell nachgewiesen werden.

Das nach (3) entstehende CCl_4 ist bei 700°C, wie die positive freie Bildungsenthalpie von + 7,4 kcal/Mol zeigt, thermodynamisch nicht stabil. Nach V. V. KORSHAK [16] und Mitarbeiter wird bei der thermischen Zer-

setzung von CCl_4 bei 400°C in der Hauptsache Perchloräthan C_2Cl_6, bei 700°C mehr Perchloräthylen C_2Cl_4 gebildet.

(4) $2\ CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_6 + Cl_2$

(5) $2\ CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + 2\ Cl_2$

(6) $C_2Cl_6 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + Cl_2$

Die Reaktionen (4), (5) und (6), von denen die beiden ersteren wahrscheinlich radikalisch ablaufen, sind reversibel und temperaturabhängig[17] und können sich nicht nur in der 700°C heißen Reaktionszone, sondern auch in dem anschließenden Temperaturgefälle abspielen.

23223 Untersuchung der Reaktion $Cr_2O_3 + CCl_2F_2$ bei 700°C.

Bei dieser Reaktion waren neben dem pfirsichblütenroten Chrom(III)-chlorid feste, flüssige und gasförmige Verbindungen entstanden:
a) Der feste Stoff wurde als C_2Cl_6 identifiziert;
b) die Flüssigkeit enthielt im wesentlichen drei Verbindungen:

CCl_3F (Kp. + 23,2°C)

CCl_4 (Kp. + 77°C)

C_2Cl_4 (Kp. + 121°C)

Der Anteil dieser Halogenkohlenwasserstoffverbindungen war im Verhältnis zur Menge der gasförmigen Reaktionsprodukte gering.

c) Der Inhalt der Kühlfalle lieferte die folgenden Fraktionen :

Fraktion von	nachgewiesene Verbindungen
- 18o° bis - 13o°C	SiF_4 CF_4 $CClF_3$
- 13o° bis - 1oo°C	SiF_4 CF_4 $CClF_3$ CO_2 $COCl_2$
- 1oo° bis - 8o°C	SiF_4 $CClF_3$ $COCl_2$
- 8o° bis - 5o°C	$COCl_2$
- 5o° bis + 1o°C	CCl_3F $COCl_2$ CCl_4

Im Unterschied zu der vorher behandelten Reaktion mit MgO, die zu Metallfluorid und Chlorkohlenstoffverbindungen führt, treten bei dieser Umsetzung das Metallchlorid und dementsprechend überwiegend Fluorkohlenstoffverbindungen CF_4 und $CClF_3$ auf.

Aus dem Intensitätsvergleich der Infrarotbanden der entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukte läßt sich die Bildung von $CrCl_3$ etwa durch die folgende Bruttogleichung wiedergeben:

(7) $Cr_2O_3 + 11\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ COCl_2 + 2\ CF_4 + 4\ CClF_3 + 2\ CCl_3F$

Nachstehend seien einige Einzelreaktionen diskutiert:

Die unmittelbare Bildung von $CrCl_3$ aus Cr_2O_3 und CCl_2F_2 nach

(8) $Cr_2O_3 + 3\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ COF_2$

ist, da in den gasförmigen Reaktionsprodukten COF_2 nicht nachgewiesen werden konnte, nicht sehr wahrscheinlich, es sei denn, daß letzteres sich quantitativ mit dem in großem Ueberschuß vorhandenen CCl_2F_2 nach

(9) $COF_2 + CCl_2F_2 \longrightarrow CF_4 + COCl_2$

oder

(1o) $COF_2 + 2\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CClF_3 + COCl_2$

umgesetzt hat.

Nimmt man dagegen an, daß aus dem Oxid primär, wie im Fall des Magnesiumoxids, das Fluorid entsteht :

(11) $Cr_2O_3 + 3\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrF_3 + 3\ COCl_2$

und dieses sich mit weiterem CCl_2F_2 zum Chlorid umsetzt:

(12) $2\ CrF_3 + 3\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ CF_4$

bzw.

(13) $2\ CrF_3 + 6\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 6\ CClF_3$

so läßt sich die Bildung der in den gasförmigen Reaktionsprodukten nachgewiesenen Verbindungen $COCl_2$, CF_4 und $CClF_3$ ebenso erklären, wie bei den Reaktionen (8) bis (1o). Daß die Reaktion (12) bzw. (13) quantitativ verläuft, ist schon auf S. 2o erwähnt worden.

Die Entstehung der bei der hier untersuchten Reaktion mit Cr_2O_3 nur in sehr geringer Menge gefundenen perchlorierten Verbindungen CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 dürfte für den gesamten Reaktionsverlauf von untergeordneter Bedeutung sein.

In technischem Maßstab wird gegenwärtig der Austausch von Chlor gegen Fluor in Chlorkohlenwasserstoffen mit HF in Gegenwart nichtflüchtiger anorganischer Katalysatoren durchgeführt.[18] Als solche wirken die Chloride und Fluoride von Natrium, Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Calcium, Quecksilber, Aluminium, Titan, Zinn, Vanadin, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und andere. Praktische Bedeutung haben vor allem die Halogenide des Antimons, Kupfers, Chroms und Eisens.

Ob die Wirkung der einzelnen Metallhalogenide auf einer echten Katalyse beruht oder ob das Metallchlorid von der Flußsäure in Metallfluorid überführt wird und letzteres als das eigentliche Fluorierungsmittel fungiert, ist noch nicht völlig geklärt. Gesichert ist der Reaktionsverlauf über das Metallfluorid bei den Antimonhalogeniden, denn SbF_5, SbF_3 und die Antimonchloridfluoride sind für sich allein Fluorierungsmittel. Nach den Erkenntnissen, die aus dieser Untersuchung folgen, ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Fluorierung in Gegenwart anderer Fluoride, insbesondere von CrF_3 und NiF_2 durch einen analogen Mechanismus erfolgt. Sind doch CrF_3 und NiF_2 (nur das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen CCl_2F_2 wurde hier untersucht) bei 7oo°C und Abwesenheit von HF in der Lage, Fluor in ein organisches Molekül, wie CCl_2F_2, einzuführen. Dabei wird, wie erwähnt, das Metallfluorid quantitativ in das Chlorid überführt. Bei Temperaturen, wie sie bei der technischen Fluorierung angewendet werden, vollziehen sich daher wahrscheinlich die

Reaktionsschritte z.B.

(14) $CrF_3 + CCl_4 \longrightarrow CrF_{3-x}Cl_x + CCl_{4-x}F_x$

(15) $CrF_{3-x}Cl_x + x\,HF \longrightarrow CrF_3 + x\,HCl$

im molekularen Bereich. Dabei entsteht nach außen hin der Eindruck, daß der Katalysator unverändert bleibt.

24 Thermodynamische Betrachtungen. [19)]

Im folgenden soll durch eine Berechnung der freien Bildungsenthalpien für die Reaktionen zwischen CCl_2F_2 und Magnesiumoxid bzw. Chromoxid gezeigt werden, daß auch thermodynamisch im Fall des Magnesiumoxids die Bildung des Fluorids, im Fall des Chromoxids jedoch die Bildung des Chlorids zu erwarten ist. Dabei müssen allerdings eine Reihe von Einschränkungen bzw. Vernachlässigungen vorgenommen werden.

Die freie Bildungsenthalpie ΔG ist bekanntlich ein quantitatives Maß für die chemische Affinität der Stoffe zueinander, d.h. Vorzeichen und Größe von ΔG geben Richtung und "Triebkraft" der Reaktion an unter der Voraussetzung, daß die miteinander reagierenden Stoffe sich in einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht befinden. Bei den hier durchgeführten Versuchen handelte es sich dagegen nicht um Gleichgewichtsreaktionen, denn die entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukte wurden durch nachströmendes Gas aus dem Reaktionsraum laufend verdrängt. Ferner kann in der Rechnung nicht berücksichtigt werden, daß bei der Halogenierung der Oxide mehrere gasförmige Reaktionsprodukte gebildet werden, z.B. bei der Reaktion mit Cr_2O_3 außer CF_4 und $CClF_3$ auch CCl_3F und perchlorierte Kohlenwasserstoffe, wobei nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, welche dieser Verbindungen durch Sekundärreaktionen entstanden sind. Die Berechnungen lassen sich daher nur für

eine vereinfachte Modellreaktion durchführen und aus dem Vorzeichen von ΔG für die Gesamtreaktion ist zu entnehmen, auf welcher Seite das Gleichgewicht läge, wenn die Reaktion in einem abgeschlossenen System ablaufen würde.

241 Berechnung der freien Bildungsenthalpien für die Halogenierung von Magnesiumoxid und Chromoxid durch CCl_2F_2.

Um das Gleichgewicht einer Reaktion bei einer bestimmten Temperatur T rechnerisch zu ermitteln, muß eine Bilanz der freien Bildungsenthalpien ΔG_T aller an der Reaktion beteiligten Verbindungen aufgestellt werden. Das Gleichgewicht liegt dann auf der Seite der Reaktionsgleichung, für die die Summe der ΔG_T-Werte den höheren negativen Wert hat.

In den einschlägigen Tabellen findet man meist nur die für 25°C geltenden Werte, die als freie Standard-Bildungsenthalpien mit ΔG^B_{298} bezeichnet werden. Negatives Vorzeichen bedeutet, daß die betreffende Verbindung bei 25°C thermodynamisch stabil ist.

Zur Berechnung des Reaktionsverlaufs bei höherer Temperatur müssen die ΔG^B_{298}-Werte der an der Reaktion beteiligten Komponenten auf die entsprechende Temperatur umgerechnet werden nach

$$(16) \qquad \Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T \cdot \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

Die praktische Anwendung dieser Gleichung ist in den meisten Fällen nicht möglich, da die für die Rechnung erforderlichen Meßdaten unvollständig sind, insbesondere fehlen Angaben der Temperaturabhängigkeit der Molwärmen.

Um die Berechnung trotzdem angenähert durchführen zu können, wurde

die 3. ULICH-sche Näherungsformel benutzt. Da ΔG für 1000°K ausgerechnet werden soll, die Rechnung also über einen größeren Temperaturbereich erfolgen muß, innerhalb dessen ΔC_p nicht mehr als konstant angesehen werden kann, stellt man ΔC_p als Potenzreihe von T dar. Ist $\Delta C_p = a + bT$, dann wird aus (16)

$$(17) \qquad \Delta G_T = \Delta H_{298} - T\,\Delta S_{298} + a\,(T-298,16) - a\cdot T \ln \frac{T}{298,16} + \frac{b}{2}\,(T^2 - 298,16^2) - bT\,(T-298,16)$$

Die Werte für ΔG_{298}, sowie die Konstanten a und b der Festkörper wurden aus Tabellen [20] entnommen. Durch Einsetzen dieser Größen in die Näherungsgleichung wurde ΔG_{1000} ausgerechnet. Die ΔG_{1000}-Werte für die gasförmigen Reaktionsprodukte sind im LANDOLT-BÖRNSTEIN tabelliert. In der Zusammenstellung Tab. 3 sind die Werte aufgeführt, die den Berechnungen der Reaktionen im folgenden zu Grunde gelegt sind.

242 Modellreaktionen:

Magnesiumoxid gibt mit CCl_2F_2 reines MgF_2 und $COCl_2$ (siehe Seite 32) :

$$(18) \qquad MgO + CCl_2F_2 \longrightarrow MgF_2 + COCl_2$$

$$-141,8 \qquad -82,3 \qquad\qquad -261,1 \qquad -42,5$$

$$\Delta = -79,5 \text{ kcal/Mol}$$

Tabelle 3 : $\Delta G/T$- sowie ΔG-Werte für die Temperaturen 298°K und 1ooo°K von ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	$\Delta G_{298}/T$ +)	$\Delta G_{1000}/T$ +)	ΔG_{1000}
	in cal/Mol · Grad		in kcal/Mol
MgO	-457,9		-141,8
MgF_2	-844,3		-261,1
$MgCl_2$	-476,4		-153,6
Cr_2O_3	-852,7		-269,3
CrF_3	-837,1		-261,6
$CrCl_3$	-39o,o		-128,2
CF_4	-695,3	-181,7	-181,7
$CClF_3$	-543,6	-139,o	-139,o
CCl_2F_2	-346,1	- 82,3	- 82,3
CCl_3F	-2o4,1	-39,3	- 39,3
CCl_4	- 51,8	+ 7,4	+ 7,4
$COCl_2$	-169,4	- 42,5	- 42,5
COF_2	-548,6	-154,2	-154,2

Dem entspricht ein negativer ΔG-Wert auf der rechten Seite der Gleichung. Für die Rechnung ist dabei die Vernachlässigung der perchlorierten Kohlenwasserstoffe (aus den Sekundärreaktionen) ohne Bed

---

+) Die im LANDOLT-BÖRNSTEIN in J/Mol · Grad angegebenen Werte für $\Delta G/T$ wurden in cal/Mol · Grad umgerechnet.

tung, da ihre ΔG_{1000}-Werte klein im Vergleich zu den ΔG_{1000}-Werten der anderen Reaktionsteilnehmer sind.

Experimentell wurde weiterhin gefunden, daß auch $MgCl_2$ beim Ueberleiten von CCl_2F_2 in MgF_2 umgewandelt wird.

(19) $MgCl_2 + CCl_2F_2 \longrightarrow MgF_2 + CCl_4$

$-153,6 \quad -82,3 \quad -261,1 \quad +7,4$

$\Delta = -17,8$ kcal/Mol

Die Berechnung ergibt in Uebereinstimmung damit für die rechte Seite der Gleichung einen negativen ΔG-Wert, der noch größer wird, wenn an Stelle des bei 700°C thermodynamisch instabilen CCl_4 das bei dieser Temperatur stabilere C_2Cl_4 eingesetzt wird.

Die Ueberführung des Fluorids in das Chlorid wurde experimentell nicht beobachtet:

(20) $MgF_2 + CCl_2F_2 \not\longrightarrow MgCl_2 + CF_4$

$-261,1 \quad -82,3 \quad -153,6 \quad -181,7$

$\Delta = -8,1$ kcal/Mol

Hier ist die linke Seite der Gleichung, wie der negative ΔG-Wert zeigt, begünstigt, und zwar selbst dann, wenn man den günstigsten Fall annimmt, daß neben $MgCl_2$ nur das Fluorderivat des Methans mit dem größten ΔG_{1000}-Wert als Reaktionsprodukt auftritt
(ΔG_{1000} von CF_4 = -181,7 kcal/Mol).

Auch aus Cr_2O_3 und CCl_2F_2 sollte bei 7oo°C, nach der Bilanz der ΔG-Werte, das Fluorid entstehen :

(21) $Cr_2O_3 + 3\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrF_3 + 3\ COCl_2$

$-269,3 \quad -246,9 \qquad -523,2 \quad -127,5$

$\Delta = -134,5$ kcal/Mol

Diese Reaktion konnte im Experiment aber nicht realisiert werden. Der Grund dafür ist, daß CrF_3 mit CCl_2F_2 zu $CrCl_3$ und höherfluorierten Kohlenwasserstoffen weiterreagiert :

(22) $2\ CrF_3 + 4\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 2\ CF_4 + 2\ CClF_3$

$-523,2 \quad -329,2 \qquad -256,4 \quad -363,4 \quad -278,o$

$\Delta = -45,4$ kcal/Mol

Faßt man die Gleichungen (21) und (22) zusammen, so kommt man zu :

(23) $Cr_2O_3 + 7\ CCl_2F_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ COCl_2 + 2\ CF_4 + 2\ CClF_3$

$-269,3 \quad -576,1 \qquad -256,4 \quad -127,5 \quad -363,4 \quad -278,o$

$\Delta = -179,9$ kcal/Mol

Die Berechnung für die auf dem Experiment basierende Gleichung (7) führt zu praktisch dem gleichen Ergebnis.

Den vorstehend behandelten Beispielen ist zu entnehmen, daß die Frage, ob die Reaktion zwischen einem Metalloxid und CCl_2F_2 zum Metall -

fluorid oder zum Metallchlorid führt, zu beantworten ist, wenn man die Differenz ($\Delta G_{MeF_n} - \Delta G_{MeCl_n}$) mit der Differenz ($\Delta G_{CF_4} - \Delta G_{CCl_2F_2}$), bezogen auf den äquivalenten Stoffumsatz, vergleicht. Ist erstere größer, so entsteht das Fluorid, ist sie kleiner, so bildet sich das Chlorid. Dies sei noch einmal an den beiden Reaktionen

(24) $MgF_2 + CCl_2F_2 \not\longrightarrow MgCl_2 + CF_4$

und

(25) $CrF_3 + 1,5\ CCl_2F_2 \longrightarrow CrCl_3 + 1,5\ CF_4$

bzw.

(26) $CrF_3 + 2\ CCl_2F_2 \longrightarrow CrCl_3 + CF_4 + CClF_3$

erläutert. Für die Reaktion (24) erhält man :

(24a) $\Delta(\Delta G_{MgF_2} - \Delta G_{MgCl_2}) = -107,5$ kcal/Mol

(24b) $\Delta(\Delta G_{CF_4} - \Delta G_{CCl_2F_2}) = -99,4$ kcal/Mol

Die Reaktion $CCl_2F_2 \longrightarrow CF_4$ bringt nicht die für die Metallfluorid $\longrightarrow$ Metallchloridumsetzung notwendige freie Bildungsenthalpie auf. Daher reagiert MgO mit CCl_2F_2 unter Bildung von MgF_2. Für die Reaktion (25) bzw. (26) ist dagegen :

(25a) $\Delta(\Delta G_{CrF_3} - \Delta G_{CrCl_3}) = -133,4$ kcal/Mol

kleiner als

(25b) $\Delta 1,5 \cdot (\Delta G_{CF_4} - \Delta G_{CCl_2F_2}) = -149,1$ kcal/Mol

bzw.

(26b) $\left.\begin{matrix} \Delta(\Delta G_{CF_4} - \Delta G_{CCl_2F_2}) \\ \Delta(\Delta G_{CClF_3} - \Delta G_{CCl_2F_2}) \end{matrix}\right\} = -156,1$ kcal/Mol

Chrom(III)-fluorid wird daher mit CCl_2F_2 zu Chrom(III)-chlorid umgesetzt. Somit muß auch aus Cr_2O_3 und Dichlordifluormethan $CrCl_3$ entstehen.

243 Vergleich der Bildungsenthalpien von MeX_n und CX_4 pro Aequivalent.

Man kann die Frage, ob die Umsetzung eines Metalloxids mit CCl_2F_2 zum Metallfluorid oder -chlorid führt, in guter Näherung einfacher als durch Berechnung der freien Enthalpien ΔG der Reaktionsteilnehmer beantworten, wenn man die Bindungsenergien Me-Halogen einerseits und C-Halogen andererseits miteinander vergleicht. Die Frage läuft nämlich darauf hinaus, ob die Reaktion

(27a) $MeF_n + n/2\ CCl_2F_2 \longrightarrow MeCl_n + n/2\ CF_4$

oder die Reaktion

(27b) $MeCl_n + n/2\ CCl_2F_2 \longrightarrow MeF_n + n/2\ CCl_4$

von links nach rechts verläuft (siehe dazu die Umsetzung CrF_3 oder NiF_2 zum Chlorid und von YCl_3 oder $MgCl_2$ zum Fluorid). Bei der Reaktion (27a) werden für jede zu lösende Me-F- und C-Cl-Bindung eine Me-Cl- und eine C-F-Bindung geknüpft. Für (27b) gilt entsprechend das Umgekehrte. Die Reaktion (27a) wird ablaufen, wenn die Differenz der Bindungsenergien $\left[(Me\text{-}F) - (Me\text{-}Cl)\right]$ kleiner ist als die Differenz $\left[(C\text{-}F) - (C\text{-}Cl)\right]$; ist sie größer, wird die Reaktion (27b) stattfinden. Der Mittelwert der Energie einer Me-X- bzw. C-X-Bindung in einer Verbindung MeX_n bzw. CX_4 läßt sich aus der Bildungsenthalpie der Verbindung, ΔH^B_{298}, und den Umwandlungsenthalpien berechnen, die nötig sind, um die Elemente in die freien Atome überzuführen. Da hier aber nur die Differenz

$$D = \left[(Me\text{-}F) - (Me\text{-}Cl)\right] - \left[(C\text{-}F) - (C\text{-}Cl)\right]$$

interessiert, in der sich die atomaren Umwandlungsenthalpien herausheben, ist dieser Wert gleich der Differenz der Bildungsenthalpien pro Aequivalent, $\frac{\Delta H^B_{298}}{n}$, der Halogenide. In der Tab. 4 sind die Werte

$$(28) \qquad D = \frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n} - \frac{(\Delta H_{CF_4} - \Delta H_{CCl_4})}{4}$$

für die hier untersuchten Elemente, soweit die ΔH^B_{298}-Werte[+)] bekannt sind, aufgeführt. Da die Bildungsenthalpien negatives Vorzeichen haben, bedeutet ein negativer D-Wert, daß das erste Glied $\frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n}$ größer ist als das zweite Glied, bzw. daß $\left[(Me\text{-}F) - (Me\text{-}Cl)\right]$ größer ist als $\left[(C\text{-}F) - (C\text{-}Cl)\right]$.

Aus der Zusammenstellung sieht man, daß in den meisten Fällen, in denen Fluoride entstehen, die Differenz D negativ ist ; in den Fällen, in denen Chloridfluoride, Oxidchloride und Chloride gebildet werden, ist D positiv.

+) Die für die einzelnen Verbindungen benutzten ΔH^B_{298}- Werte sind in Tab. 12 im experimentellen Teil zusammengestellt. Für einige Metallfluoride, z.B. die Fluoride der Seltenen Erden, sind diese Werte nicht bestimmt worden, so daß für diese Elemente die Berechnung nicht durchgeführt werden konnte. Die ΔH^B_{298}- Werte gelten für den Aggregatzustand, in dem das Halogenid bei T = 298°K vorliegt.

Tabelle 4 : Werte für die Differenz der Bildungsenthalpien pro Aequivalent

$$D = \frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n} - \frac{(\Delta H_{CF_4} - \Delta H_{CCl_4})}{4}$$

Element	D	erhaltenes Reaktionsprodukt
	in kcal/g-Aequiv.	
Beryllium	- 2o,4	Fluorid
Aluminium	- 16,5	"
Silicium	- 12,2	"
Bor	- 11,o	"
Magnesium	- 9,3	"
Zirkonium	- 6,7	"
Calcium	- 5,3	"
Thorium	- 2,6	"
Lithium	- 2,6	" (+Chlorid)
Uran	- 1,9	"
Eisen	± o	Chlorid
Titan	+ 1,2	" (+Fluorid)
Chrom	+ 1,7	"
Nickel	+ 3,9	"
Barium	+ 5,3	Chloridfluorid
Wismut	+ 5,5	Oxidchlorid
Kupfer	+ 6,o	Chlorid
Strontium	+ 6,5	Chloridfluorid
Mangan	+ 7,2	Chlorid
Zink	+ 7,7	"
Natrium	+ 7,9	"
Kobalt	+ 8,9	"
Blei	+ 9,1	"
Cadmium	+ 1o,1	"
Kalium	+ 15,6	"
Rubidium	+ 17,5	"
Quecksilber	+ 25,7	"
Silber	+ 25,9	"

244 Zusammenhang zwischen Bildungsenthalpie und Gitterenergie.

Der Gang der D-Werte in Tab. 4 läßt sich - soweit man den Halogeniden der aufgeführten Elemente überwiegend ionogenen Charakter zuschreibt - sehr einfach deuten:

Für die am Anfang der Tabelle stehenden Elemente ist der Ausdruck $\frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n}$ groß, für die am Ende stehenden klein. Nun ist die Größe der Differenz der Bildungsenthalpien zwischen Metallfluorid und dem entsprechenden Chlorid im wesentlichen gegeben durch die Differenz der Gitterenergien der beiden Halogenide, wie an Hand des BORN-HABERschen Kreisprozesses zu ersehen ist:[21)]

$$\Delta H_{MeF_n} = U_{MeF_n} - I_{Me} - S_{Me} + n \cdot E_{F^-} - n/2 \cdot D_{F_2}$$

$$\Delta H_{MeCl_n} = U_{MeCl_n} - I_{Me} - S_{Me} + n \cdot E_{Cl^-} - n/2 \cdot D_{Cl_2}$$

Dabei bedeuten:

U_{MeX_n}	Gitterenergie des Halogenids MeX_n
I_{Me}	Ionisierungsenergie des Metalls
S_{Me}	Sublimationsenergie des Metalls
E_{x^-}	Elektronenaffinität von X^-
D_{x_2}	Dissoziationsenergie des Halogens X_2

In der Differenz ($\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n}$) fallen I_{Me} und S_{Me} heraus und es bleibt:

$$(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n}) = U_{MeF_n} - U_{MeCl_n} + n (E_{F^-} - E_{Cl^-}) - n/2 (D_{F_2} - D_{Cl_2})$$

Die Differenz $(E_{F^-} - E_{Cl^-})$ beträgt - 4 kcal/Mol und die Differenz $1/2 \cdot (D_{F_2} - D_{Cl_2})$ - 1o,7 kcal/Mol. Die Werte ($\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n}$) und ($U_{MeF_n} - U_{MeCl_n}$) unterscheiden sich also nur um n • 6,7 kcal/Mol.

Die Größe der Gitterenergie U wird bei Vernachlässigung der Polarisation in einer ionogenen Verbindung in erster Linie durch den Ausdruck e^2/a bestimmt, wobei a der Gleichgewichtsabstand ($r_{Kation} + r_{Anion}$) ist. Bei einem Kation mit kleinem Radius wird der Uebergang vom Fluorid (r_{F^-} = 1,33 Å) zum Chlorid (r_{Cl^-} = 1,81 Å) mit einer prozentual sehr viel größeren Abnahme der Gitterenergie verbunden sein als bei einem großen Kation. Dies gilt natürlich streng nur für den Fall, daß der Gittertyp der beiden Halogenide der gleiche ist, d.h. für gleiche MADELUNG-Konstante. Die folgende Tabelle 5 soll dies an einigen Beispielen demonstrieren. In der Reihe der Alkalihalogenide nimmt die Differenz der Bildungsenthalpien in Uebereinstimmung mit dem Vorangehenden mit größer werdendem Kation rasch ab. Dies gilt weitgehend auch für die Erdalkalireihe, obwohl hier mit dem Uebergang Fluorid-Chlorid ein Strukturwechsel verbunden ist.

Tabelle 5 : Werte für die Differenz der Bildungsenthalpien pro Aequivalent

$$\frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n}$$ in kcal/g-Aequiv.

Li	- 48,7	Be	- 66,3		
Na	- 38,1	Mg	- 55,3	Al	- 62,3
K	- 3o,5	Ca	- 51,2		
Rb	- 28,6	Sr	- 39,6		
		Ba	- 4o,7		

Der Einfluß des Kationenradius auf die Differenz der Gitterenergien bzw. der Bildungsenthalpien zeigt sich schließlich sehr deutlich in der Reihe $Na^+ - Mg^{2+} - Al^{3+}$.

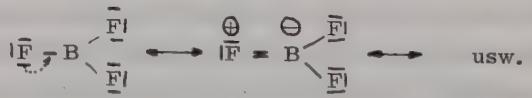
Für die Halogenide der Uebergangselemente ist die Differenz $\frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n}$ kleiner als für Halogenide mit einem gleich großen Kation in den Hauptgruppen. So beträgt die Differenz $\frac{(\Delta H_{NiF_2} - \Delta H_{NiCl_2})}{2}$ = - 42,3 kcal im Vergleich zu dem entsprechenden Wert für Magnesium = - 55 kcal ($r_{Ni^{2+}}$ = o,78 Å, $r_{Mg^{2+}}$ = o,78 Å). Aehnliche Werte ergeben sich für Kupfer (-39,9 kcal) und Kobalt (-4o,6 kcal), für Silber sogar nur -18,6 kcal. Diese niedrigen Enthalpiedifferenzen hängen damit zusammen, daß die Kationen der Uebergangsmetalle polarisierend auf das Chloridion wirken, während das kleine und starre Fluoridion weniger polarisierbar ist. Durch die Polarisation wird die Me-Cl-Bindung verstärkt und die Gitterenergie des Chlorids über die rein COULOMBsche Energie hinaus erhöht.

Die Ionenradien der Seltenen Erden und der Actiniden sind vergleichbar mit denen von Sr^{2+} und Ba^{2+}. Leider ist hier eine Gegenüberstellung

der entsprechenden Enthalpiedifferenzen $\frac{(\Delta H_{MeF_n} - \Delta H_{MeCl_n})}{n}$

nicht möglich, da die ΔH^{B}_{298} - Werte der Fluoride der meisten f-Elemente nicht bekannt sind. Die Versuchsergebnisse - aus den Oxiden der untersuchten Seltenen Erden sowie der Actiniden bildeten sich mit CCl_2F_2 stets nur Fluoride - erlauben aber den Schluß, daß diese Bildungsenthalpiedifferenzen relativ groß sein müssen. Dies kann mit der geringen polarisierenden Wirkung dieser Ionen auf das Chloridion erklärt werden. Es bleibt jedoch dahingestellt, ob nicht noch andere Faktoren, wie z.B. die leeren d-Orbitale der f-Elemente bei der Me-F-Bindung eine Rolle spielen.

Bei den Halogeniden mit überwiegend homöopolarem Charakter, wie den Bor- und Siliciumhalogeniden, ist die Erklärung für die große Enthalpiedifferenz Fluorid-Chlorid - z.B. $\frac{(\Delta H_{BF_3} - \Delta H_{BCl_3})}{3} = -56,9$ kcal - in anderer Richtung als bei den Verbindungen mit edelgasartigen Kationen zu suchen. Es ist bekannt, daß die Abstände B-F und auch Si-F kleiner sind als die aus den kovalenten Radien berechneten Bindungslängen. Im Fall des BF_3 nimmt man heute allgemein eine Resonanzstruktur mit einer B-F-Doppelbindung an [22], wofür nach GOUBEAU und BUES [23] auch die hohe Bindekraftkonstante B-F und ihre Erniedrigung beim Uebergang zum BF_4^- - Ion sprechen :



Die π-Bindung kommt dadurch zustande, daß ein p_z-Orbital des Fluors an dem freien p_z-Orbital des Bors anteilig wird.

Im SiF_4 ist eine π-Bindung über ein p-Orbital des Fluors und ein unbesetztes d-Orbital des Siliciums möglich.

Durch diesen Doppelbindungscharakter, der in den Chloriden wegen des großen Abstandes Me-Cl fehlt, wird die Me-F-Bindung verstärkt, was sich wiederum in besonders hohen Bildungsenthalpien der Fluoride auswirkt.

3 Experimenteller Teil

31 Analysenmethoden und -ergebnisse:

311 Komplexometrische Titrationen: [24)]

Durch komplexometrische Titration wurden nach Literaturangaben die Kationen folgender Verbindungen bestimmt: MgF_2, CaClF, SrClF, BaClF, AlF_3, $PbCl_2$, BiOCl, LaF_3, CeF_3, ThF_4, ZrF_4, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$ und $HgCl_2$. Die teils schwer löslichen Fluoride und Chloride mußten zuvor mit $KHSO_4$ im Platintiegel aufgeschlossen werden.

Als Maßlösung dienten o,1 molare oder o,o2 molare Komplexonlösungen. Der betreffende Metallindikator wurde entweder als Lösung oder in fester Verreibung zugesetzt.

Der Titrationsendpunkt war nur dann exakt zu erkennen, wenn der in der Vorschrift angegebene p_H-Wert genau eingehalten und die empfohlene Höchstkonzentration des Kations in der zu titrierenden Lösung nicht überschritten wurde.

Durch Rücktitration der im Ueberschuß zugesetzten Komplexonlösung mit $ZnSO_4$- oder Fe(III)-salzlösung wurden die Kationen Al^{3+}, Ce^{3+} und Zr^{4+} bestimmt.

3111 Herstellung der Maßlösungen:

Komplexon(III)-lösungen: Idranal III (RIEDEL 34549; Dinatrium-Salz der Aethylendiaminotetraessigsäure + 2 H_2O) wurde 16 Stunden bei 14o°C getrocknet. Davon wurden mit destilliertem Wasser zu je 1 ooo ml gelöst:

37,225 g (entspricht einer o,1 molaren Lösung)

7,445o g (entspricht einer o,o2 molaren Lösung)

o,1 molare Eisen (III)-salzlösung: Es wurden 48,221 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ zu 1 ooo ml gelöst. Die Einstellung der Lösung erfolgte mit o,1 molarer Komplexonlösung (f_{Fe} = o,9758).

o,1 molare Zinksulfatlösung: Diese wurde gebrauchsfertig von der Firma MERCK 8879 bezogen.

3112 Bestimmungen: [25]

Aluminium: o,14783 g AlF_3 wurde mit $KHSO_4$ geschmolzen. Die wässrige Lösung des Aufschlusses wurde zu 25o ml aufgefüllt und davon je 5o ml zur Titration abpipettiert. Dann wurden 5,oo ml o,1 molare Komplexonlösung und 2 ml 1 normale Salzsäure zugegeben und 1o Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wurde etwa die gleiche Raummenge Alkohol, 1o ml Standardacetat-Pufferlösung (p_H 4,62) sowie o,5 ml einer o,o25%-Lösung von Dithizon in Alkohol zugegeben und der Ueberschuß an Komplexonlösung mit o,1 molarer $ZnSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag von Violettbraun nach Rosarot zurücktitriert (1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 2,698 mg Al).

Verbrauch an o,1 M $ZnSO_4$-Lösung: 1,54 ml
1,55 ml
1,53 ml

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung (im Mittel): 5,oo - 1,55 = 3,45 ml

3,45 · 5 · 2,698 = 46,61 mg Al = 31,7% Al (berechnet: 32,13%)

Barium: o,2o981 g BaFCl wurde in verdünnter HNO_3 gelöst und auf 1oo ml aufgefüllt. Davon wurden 25 ml mit dem gleichen Raumteil Methanol, 1o ml konz. Ammoniaklösung sowie mit o,5 ml Phthaleinpurpur-Mischindikator-Lösung versetzt und mit o,1 M Kompl. Lösung

bis zum Umschlag von Violett nach Gelbgrün titriert
(1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 13,734 mg Ba).

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung: 2,74 ml
2,72 ml

2,73 · 4 · 13,734 = 149,9 mg Ba = 71,5% Ba (berechnet: 71,7%)

Blei: o,1417o g $PbCl_2$ wurde in heißem destilliertem Wasser zu 5oo ml gelöst. Davon wurden 5o ml abpipettiert, mit 2 g KNa-Tartrat, einer Indikatorpuffertablette sowie 1 ml konz. NH_3 versetzt (der p_H soll bei 1o - 1o,5 liegen) und mit o,o2 M Kompl. Lösung bis zum Farbumschlag Rot nach Grün titriert (1 ml o,o2 M Kompl. Lösung = 4,1442 mg Pb).

Verbrauch an o,o2 M Kompl. Lösung: 2,57 ml
2,56 ml
2,56 ml

2,56 · 1o · 4,1442 = 1o6,1 mg Pb = 74,9% Pb (berechnet 74,51%)

Cadmium: o,o8796 g $CdCl_2$ wurden mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und dann zu 25o ml gelöst. 5o,o ml davon wurden mit NaOH annähernd neutralisiert und auf etwa 1oo ml verdünnt. Nach Zugabe von 1 ml konz. NH_3 und einer Indikatorpuffertablette wurde mit o,o2 M Kompl. Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert
(1 ml o,o2 M Kompl. Lösung = 2,2482 mg Cd).

Verbrauch an o,o2 M Kompl. Lösung: 4,8o ml
4,8o ml
4,82 ml

4,8o · 5 · 2,2482 = 53,96 mg Cd = 61,3% Cd (berechnet: 61,34%)

Calcium: Die Analyse wurde genau so durchgeführt wie die Cadmium-Bestimmung. o,o4164 g CaFCl wurden in verdünnter HNO_3 zu 1oo ml gelöst. Davon wurden jeweils 25 ml vorgelegt
(1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 4,oo8 mg Ca).

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung: 1,1o ml
1,o8 ml
1,1o ml

1,o9 · 4 · 4,oo8 = 17,47 mg Ca = 42,o% Ca (berechnet: 42,5%)

Cer: o,184o4 g CeF_3 wurde mit $KHSO_4$ + $NaNO_3$ geschmolzen und der Schmelzkuchen in verdünnter HNO_3 zu 1oo ml gelöst. Je 25 ml davon wurde mit 5 ml schwefliger Säure versetzt und bis zur Entfärbung erhitzt. Danach wurden 5 ml o,1 M Kompl. Lösung sowie NH_3 bis zur schwach basischen Reaktion und als Indikator o,5 ml PAN-Lösung zugegeben. Die Rücktitration erfolgte mit o,1 M $ZnSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag von Gelbrot nach Violett
(1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 14,o12 mg Ce).

Verbrauch an o,1 M $ZnSO_4$-Lösung: 2,66 ml
2,67 ml

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung (im Mittel) 5,o-2,665 = 2,335 ml

2,335 · 4 · 14,o12 = 13o,9 mg Ce = 71,1% Ce (berechnet: 71,o8%)

Kupfer: o,o3355 mg $CuCl_2$ wurde zu 25o ml gelöst. Je 5o ml wurden bis p_H8 mit NH_3-Lösung versetzt und mit o,o2 M Kompl. Lösung gegen Murexid bis zum Farbumschlag von Orangegelb nach Violett titriert
(1 ml o,o2 M Kompl. Lösung = 1,27o8 mg Cu).

Verbrauch an o,o2 M Kompl. Lösung: 2,48 ml
2,49 ml

2,485 · 5 · 1,27o8 = 15,79 mg Cu = 47,1% Cu (berechnet: 47,26%)

Lanthan: o,2392 g LaF_3 wurde mit $KHSO_4$ geschmolzen und in verdünnter HNO_3 zu 250 ml gelöst. 1/5 dieser Lösung wurde bis auf etwa 100 ml mit Wasser verdünnt, mit Na-Acetat auf p_H 6 eingestellt, mit 50 - 100 mg Xylenolorange-Indikatorverreibung versetzt und mit 0,1 M Kompl. Lösung nach Gelb titriert
(1 ml 0,1 M Kompl. Lösung = 13,891 mg La).

Verbrauch an 0,1 M Kompl. Lösung: 2,43 ml
2,44 ml

2,435 · 5 · 13,891 = 169,3 mg La = 70,8% La (berechnet: 70,91%)

Magnesium: Der Analysengang ist derselbe wie beim Cadmium
(1 ml 0,1 M Kompl. Lösung = 2,431 mg Mg). Einwaage: 0,2975 g MgF_2

Verbrauch an 0,1 M Kompl. Lösung: 9,54 ml
9,53 ml
9,54 ml

9,54 · 5 · 2,431 = 115,9 mg Mg = 39,0% Mg (berechnet: 39,02%)

Nickel: 0,1296 g $NiCl_2$ mußte ebenfalls mit $KHSO_4$ aufgeschlossen werden. Nach dem Lösen des Schmelzkuchens in H_2O und Verdünnen zu 250 ml wurden 50 ml abpipettiert. Danach wurde Ammoniak sowie Murexidlösung bis zur Gelbfärbung der Lösung zugegeben und mit 0,1 M Kompl. Lösung bis zum Farbwechsel nach Blauviolett titriert
(1 ml 0,1 M Kompl. Lösung = 5,871 mg Ni).

Verbrauch an 0,1 M Kompl. Lösung: 1,865 ml
1,87 ml

1,865 · 5 · 5,871 = 54,75 mg Ni = 45,3% Ni (berechnet: 45,29%)

Quecksilber: o,o6141 g $HgCl_2$ wurde in Königswasser zu 1oo ml gelöst. Je 25 ml dieser Lösung wurden dann nach der beim Lanthan bereits beschriebenen Vorschrift analysiert
(1 ml o,o2 M Kompl. Lösung = 4,o118 mg Hg).

Verbrauch an o,o2 M Kompl. Lösung: 2,81 ml
2,83 ml

2,82 · 4 · 4,o118 = 45,15 mg Hg = 73,6% Hg (berechnet: 73,88%)

Strontium: o,17289 g SrFCl wurde in verdünnter HNO_3 zu 1oo ml gelöst. Der weitere Analysengang ist beim Ba beschrieben
(1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 8,762 mg Sr).

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung: 3,o2 ml
3,o1 ml
3,o1 ml

3,o1 · 4 · 8,762 = 1o5,6 mg Sr = 61,1% Sr (berechnet: 61,7%)

Thorium: o,1o187 g ThF_4 wurde mit wenig $KHSO_4$ + $NaNO_3$ stark abgeraucht. Nur wenn sehr wenig SO_4^{2-}-Ionen anwesend sind, kommt man zu guten Ergebnissen. Mit der Einschränkung, daß im vorliegenden Fall der p_H 1 - 2 eingestellt werden mußte, gilt die Vorschrift wie beim Lanthan
(1 ml o,o2 M Kompl. Lösung = 4,64o8 mg Th).

Verbrauch an o,o2 M Kompl. Lösung: 3,29 ml
3,3o ml
3,3o ml

3,3o · 5 · 4,641 = 76,57 mg Th = 75,2% Th (berechnet: 75,33%)

Wismut: o,2o953 g BiOCl wurden in HNO_3 1 : 1 zu 25o ml gelöst und 5o ml davon durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser auf einen p_H von 1 - 2 gebracht. Die weitere Durchführung der Analyse erfolgte nach der beim Lanthan beschriebenen Methode
(1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 2o,898 mg Bi).

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung: 1,6o ml
1,61 ml

1,6o5 · 5 · 2o,898 = 167,7 mg Bi = 8o,o% Bi (berechnet: 8o,24%)

Zirkon: [26] o,18593 g ZrF_4 wurden durch Schmelzen mit $KHSO_4$ aufgeschlossen. 1/5 der Lösung wurde dann mit 5,o ml o,1 M Komplexonlösung versetzt und etwa 2 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten erfolgte Rücktitration mit o,1 M Fe(III)-salzlösung bis zur bestehen bleibenden Gelbfärbung. Als Indikator wurde Sulfosalicylsäure verwendet
(1 ml o,1 M Kompl. Lösung = 9,122 mg Zr).

Verbrauch an o,1 M Fe^{3+}-Lösung (f_{Fe} = o,9758): 2,88 ml
2,87 ml

Verbrauch an o,1 M Kompl. Lösung (im Mittel): 2,195 ml

2,195 · 9,122 · 5 = 1oo,1o mg Zr = 54,1% Zr (berechnet: 54,55%)

312 Jodometrische Bestimmung von Chrom in $CrCl_3$.

o,32785 g $CrCl_3$ wurde in NaOH + H_2O_2 zu CrO_4^{2-} gelöst und das überschüssige H_2O_2 verkocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde auf 5oo ml verdünnt und je 5o ml davon zur jodometrischen Bestimmung des CrO_4^{2-} abpipettiert
(1 ml o,1 N $Na_2S_2O_3$ = 1,7337 mg Cr).

Verbrauch an o,1 N $Na_2S_2O_3$ (MERCK: Titrisol 995o) : 6,22 ml
6,21 ml
6,22 ml

6,22 • 1,7337 • 1o = 1o7,9 mg Cr = 32,9% Cr (berechnet: 32,84%)

313 Manganometrische Bestimmung von Vanadium in VF_3.

o,3595 g VF_3 wurde in wenig konz. HNO_3 gelöst und diese Lösung nach dem Abkühlen auf 25o ml verdünnt. Dann wurden jeweils 5o ml abpipettiert und vorhandenes V^{5+} mit H_2SO_3 zu V^{4+} reduziert. Nach dem Verkochen der überschüssigen schwefligen Säure wurde V^{4+} mit o,1 N $KMnO_4$ (MERCK: Titrisol 9935) wieder zu V^{5+} oxydiert (1 ml o,1 N $KMnO_4$ = 5,o95 mg V).

Verbrauch an o,1 N $KMnO_4$: 6,64 ml
6,66 ml
6,64 ml

6,64 • 5 • 5,o95 = 169,o mg V = 47,o% V (berechnet: 47,2o%)

314 Bestimmung von Nb in NbO_2F.

Das Präparat wurde mit $KHSO_4$ geschmolzen und der Schmelzkuchen in Wasser digeriert. Der Rückstand wurde in einem A_1-Porzellanfiltertiegel gesammelt und bei 1o5o°C geglüht. Auswaage als Nb_2O_5.

a) Einwaage o,o791 g NbO_2F
Tiegel leer 17,5632 g
" + Rückstand 17,6367 g
o,o735 g Nb_2O_5

o,o735 • o,699o6 = o,o515 g Nb = 64,9% Nb (berechnet: 64,56%)

b) Einwaage o,o8o3 g NbO_2F
Tiegel leer 18,oo21 g
" + Rückstand 18,o765 g
o,o744 g Nb_2O_5

o,o744 • o,699o6 = o,o52 g Nb = 64,7% Nb

315 Bestimmung von Ruthenium und Chlorid in $RuCl_3$.

Beim längeren Erhitzen von $RuCl_3$ im H_2-Strom bei 4oo°C zerfällt dieses unter Bildung von Ruthenium und HCl. Letzteres konnte in einer mit o,1 N NaOH beschickten Frittenwaschflasche aufgefangen und acidimetrisch bestimmt werden.

Einwaage	81,56 mg $RuCl_3$
Rückstand	39,59 mg Ru = 48,6% Ru (berechnet: 48,7%)

Verbrauch an o,1 N NaOH: 1o,85 ml

1o,85 • 3,456 = 41,35 mg Cl = 5o,6% Cl (berechnet: 51,3%)

316 Chloridbestimmung nach VOLHARD.

Die Analysenlösung wurde mit stickoxidfreier Salpetersäure 1 : 1 stark angesäuert und mit einem bestimmten Ueberschuß einer o,1 N $AgNO_3$-Lösung (MERCK: Titrisol 999o) versetzt. Ueberschüssiges Silbernitrat ließ sich mit eingestellter NH_4SCN-Lösung (MERCK: Titrisol 9o79) gut gegen Fe^{3+}-Ionen zurücktitrieren (1 ml o,1 N $AgNO_3$ = 3,546 mg Cl^-). Ergebnisse der Chloridbestimmung sind in Tabelle 6 aufgeführt.

317 Fluoridbestimmungsmethoden.

3171 Bestimmung von Fluorid als Bleibromofluorid.

Die Anwendung dieses Verfahrens ist auf Fluoride beschränkt, die löslich sind oder durch einen Aufschluß leicht in Lösung gebracht werden können. Da die meisten der hergestellten Fluoride schwer löslich waren, konnte diese Methode nur zur Bestimmung des Fluors in BaClF, SrClF und CaClF angewendet werden.

Tabelle 6 : Ergebnisse der Chloridbestimmung nach VOLHARD

Verbindung	Ausgangsstoff u. Bedingungen	Einwaage in mg	Verbrauch N/1o $AgNO_3$ in ml	Chloridgehalt gef. in %	ber. in %
BaFCl	$BaCO_3/8^h 7oo°$	74,48 86,67	3,87 4,51	18,4 18,5	18,5
SrFCl	$SrCO_3/6^h 8oo°$	53,85 53,85	3,69 3,64	24,3 23,9	24,9
CaFCl	$CaCO_3/5^h 8oo°$	48,67 56,75	5,17 6,18	37,7 38,5	37,3
$CrCl_3$	Cr_2O_3 oder $CrF_3/8^h 75o°$	32,78 32,78	9,8o 9,8o	67,o5 67,o5	67,16
BiOCl	$Bi_2O_3/8^h 6oo°$	9o,87 11o,62 71,4o	3,45 4,15 2,7o	13,5 13,3 13,4	13,61
$CuCl_2$	$CuCO_3/6^h 6oo°$	6,71 6,71	1,oo 1,oo	52,8 52,8	52,74
$PbCl_2$	$PbO/8^h 7oo°$	28,34 28,34	2,o4 2,o4	25,5 25,5	25,49

Diese Verbindungen wurden in wenig verd. HNO_3 gelöst, das Fluorid als PbBrF gefällt und das darin enthaltene Brom argentometrisch bestimmt (VOLHARD). Im einzelnen wurde genau nach der Vorschrift von EHRLICH [27] verfahren. Wegen der merklichen Löslichkeit des PbBrF liegen die Fluorwerte im allgemeinen um o,5 - 1 % zu niedrig (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7 : Ergebnisse der Fluoridbestimmung nach der Bleibromofluorid-Methode

Verbindung	Ausgangsstoff u. Bedingungen	Einwaage in mg	Verbrauch N/1o $AgNO_3$ in ml	Fluoridgehalt gef. in %	ber. in %
BaFCl	$BaCO_3$/8^h7oo°	65,43	3,3o	9,6	9,9
		73,52	3,6o	9,3	
SrFCl	$SrCO_3$/6^h8oo°	74,1o	4,99	12,8	13,4
		77,3o	5,33	13,1	
CaFCl	$CaCO_3$/5^h8oo°	83,79	8,7o	19,7	2o,2
		66,97	7,oo	19,9	

3172 Bestimmung von Fluorid nach der Pyrohydrolyse.[28)]

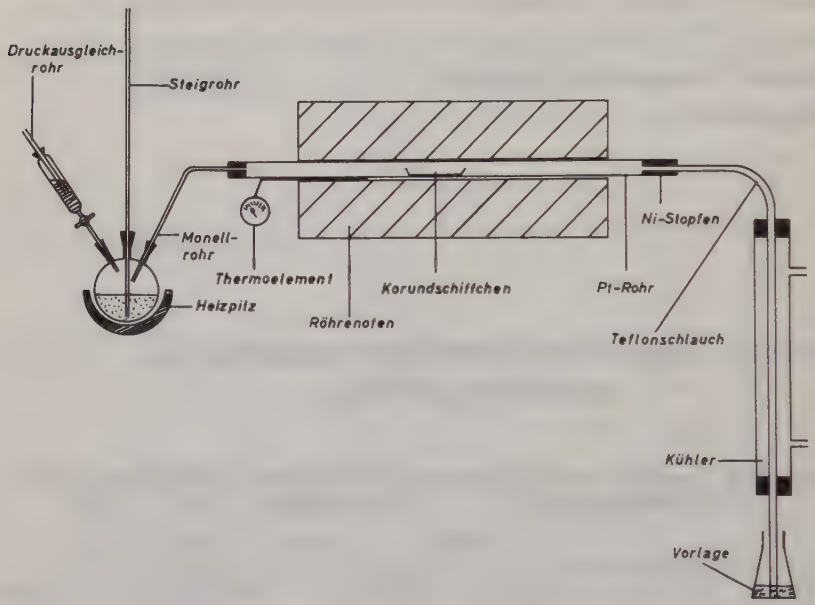


Abb. 8 : Apparatur zur Bestimmung von Fluorid nach der Pyrohydrolysenmethode

In dieser Apparatur wurden schwerlösliche Fluoride mit überhitztem Wasserdampf hydrolysiert und die entstandene Flußsäure in Natronlauge bestimmter Normalität aufgefangen.

Die Einwaage betrug je nach Fluoridgehalt der zu analysierenden Verbindung 5o - 15o mg, jedoch mindestens so viel, daß 1o ml der vorgelegten o,1 N NaOH durch die entstandene Flußsäure verbraucht wurden.

Folgende Bedingungen ergaben reproduzierbare Analysenwerte :
Das mit Substanz-U_3O_8-Gemisch gefüllte Korundschiffchen wurde bei einer Temperatur von etwa 2oo° C in das Platinrohr gebracht, das sofort darauf mit dem Stopfen des Einleitungsrohres verschlossen und verschraubt werden mußte. Während dessen sollte das Wasser im Dampfentwickler gleichmäßig und nicht zu stark sieden. Dann wurde die Temperatur, so schnell es der Ofen erlaubte, auf 11oo°C gebracht. Diese Temperatur wurde 3o - 5o Minuten lang beibehalten. Danach ersetzte man die erste Vorlage durch eine neue, die etwas Wasser, Phenolphthalein und einen Tropfen o,1 N NaOH enthielt. Trat innerhalb von 3 Minuten keine Entfärbung der roten Lösung ein, so befand sich alles Fluorid in der ersten Vorlage. Mit o,1 N HNO_3 wurde gegen Phenolphthalein die überschüssige Natronlauge zurücktitriert (1 ml o,1 N NaOH = 1,9o mg Fluorid).
Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8 : Ergebnisse der Fluoridbestimmung nach der Pyrohydrolysenmethode

Verbindung	Ausgangsstoff u. Bedingungen	Einwaage in mg	Verbrauch N/1o NaOH in ml	Fluoridgehalt gef. in %	ber. in %
AlF_3	Al_2O_3/12 h 7oo°	55,8 54,1	19,92 19,o7	67,8 67,o	67,87
MgF_2	$MgCO_3$/8 h 7oo° 4 h 7oo°	66,1 42,4	21,1o 13,65	6o,7 61,2	6o,98
LaF_3	La_2O_3/7 h 7oo°	91,4 145,9	13,8o 22,62	28,7 29,4	29,o9
ZrF_4	ZrO_2/8 h 55o°	66,3 46,9	15,83 11,18	45,4 45,3	45,45
CeF_3	CeO_2/8 h 7oo° 3 h 75o°	122,o 119,1	18,59 17,99	29,o 28,7	28,72
ThF_4	ThO_2/1o h 6oo°	1o3,3 123,8	13,22 15,7o	24,4 24,2	24,67
NbO_2F	Nb_2O_5/7 h 4oo°	91,o 47,6	6,65 3,4o	13,9 13,5	13,2
NdF_3	Nd_2O_3/8 h 7oo°	54,7 64,2	8,36 9,66	29,o 28,5	28,3
EuF_3	Eu_2O_3/2 h 6oo° 4 h 65o°	52,4 45,7	7,52 6,6o	27,3 27,4	27,3
YF_3	Y_2O_3/8 h 7oo°	1oo,3 1o4,o	2o,1o 21,38	38,1 39,o	39,o6
VF_3	V_2O_3 + $C_2F_4Cl_2$ 12 h 52o° 3 h 65o°	76,9 47,6	21,6o 13,25	53,3 52,9	52,8o

32 Infrarotspektroskopische Untersuchungen:

321 Dampfdrucke verschiedener Verbindungen:

Den Dampfdruckkurven auf S. 29 liegen die in Tabelle 9 zusammengefaßten Meßdaten zugrunde.

322 Hochvakuumdestillation:

Da die Dampfdruckkurven der meisten Stoffe im log p-1/T Diagramm mit steigendem Druck konvergieren, ist das Dampfdruckverhältnis bei etwa 1 Torr um ein Vielfaches günstiger als bei Atmosphärendruck [29)]
Diese Regel gilt allerdings nur für ähnliche Stoffklassen, namentlich bei organischen Verbindungen.
Die Hochvakuumdestillation wurde in einer STOCK'schen Apparatur vorgenommen.

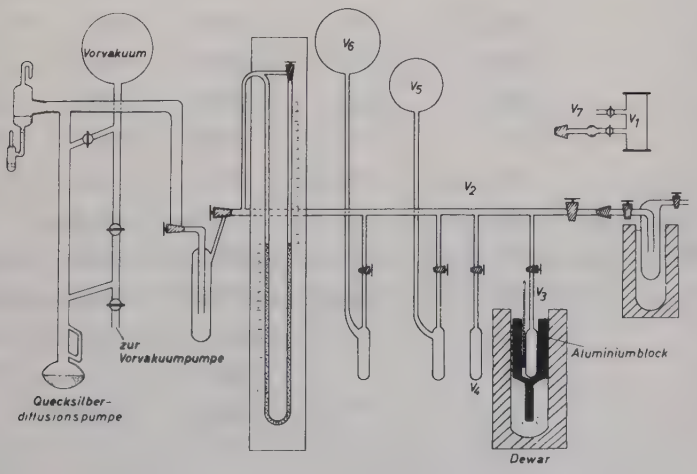


Abb. 9 : Hochvakuum-Destillationsapparatur nach STOCK

Tabelle 9 : Dampfdrucke verschiedener Verbindungen [30]

(Temperaturen t°C für die Dampfdrucke p in Torr)

Verbindung	Zustand des Bodenkörpers	1	1o	1oo	76o
SiF_4	fl	- 144,4	- 129,5	- 113,7	- 178,2
CO_2	f	- 135,1	- 119,8	- 1oo,4	- 78,5
CF_4	fl		- 169,5	- 151,2	- 127,9
C_2F_4	fl		- 132,3	- 1o7,2	- 76,4
COF_2	f		- 139,9	- 114,8	
COF_2	fl				- 183,4
CCl_4	f	- 5o,o			
CCl_4	fl		- 2o,1	+ 22,2	+ 77,2
C_2Cl_6 kub.	f	+ 33,4			
C_2Cl_6 trikl.	f		+ 72,9	+ 116,8	
C_2Cl_6	fl				+ 184,o
$COCl_2$	fl	- 99,4	- 72,8	- 36,6	+ 8,o
$CClF_3$	fl	- 149,6	(- 134,1)	- 112,9	- 81,2
CCl_2F_2	fl	- 121,3	- 98,9	- 68,8	- 29,8
CCl_3F	fl	(- 89,5)	- 61,4	- 23,2	+ 24,1
$C_2Cl_2F_2$	fl	(- 84,6)	- 59,o	- 24,4	+ 2o,6
$C_2Cl_2F_4$	fl		- 75,1	- 39,6	+ 4,6
COClF	fl		(- 117,1)	- 86,1	- 47,1
C_2Cl_4	f	- 2o,5	+ 13,9	+ 61,4	+ 12o,9
Cl_2	f	- 118,1			
Cl_2	fl		- 1o1,4	- 71,9	- 34,o
HCl	f	- 151,4	- 136,o	- 114,4	
HCl	fl				- 85,o

Die Substanz wurde aus der Kühlfalle in das Destillationsgefäß, das mit flüssiger Luft gekühlt war, überführt. Anschließend wurde die Apparatur bis auf 10^{-3} Torr evakuiert. In dem Maße, wie die flüssige Luft aus dem DEWARgefäß verdampfte, stieg allmählich die Temperatur im Destillationsgefäß. Sobald die am tiefsten siedenden Komponenten zu verdampfen begannen, wurde die Kühlung so eingestellt, daß die Temperatur über einen größeren Zeitraum konstant blieb. Gleichzeitig wurde nun auch das als Vorlage dienende Gefäß mit flüssiger Luft gekühlt. Das Fortschreiten der Destillation war leicht an der Verstärkung des Kondensatringes in der Vorlage zu erkennen. Wenn die Destillation unterbrochen und die übergegangene Gasmenge als erste Fraktion untersucht werden sollte, mußte das Destillationsgefäß wieder stärker gekühlt und durch Schließen eines Hahnes von der Destillationsapparatur getrennt werden. Zur Feststellung der Menge des übergegangenen Destillats wurde bei Zimmertemperatur dessen Druck in einem bereits beim Bau der Apparatur bestimmten Volumen gemessen. Die einzelnen Volumina der benutzten Apparatur hatten folgende Größe:

V_1 = 125 ml	V_5 = 3081 ml
V_2 = 134 ml	V_6 = 6656 ml
V_3 = 34 ml	V_7 = 20 ml
V_4 = 33 ml	

Aus der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich dann das Volumen des Gases unter Normaldruck (siehe Tab. 10). Von jeder Fraktion wurde zur Anfertigung eines Infrarotspektrums ein Teil des Gases in eine evakuierte Gasküvette überführt.

Tabelle 1o : Volumina der einzelnen Fraktionen bei der Hochvakuumdestillation

Abgase aus der Untersuchung der therm. Beständigkeit des CCl_2F_2 bei 7oo°C:

Fraktion von in Grad C	Volumen beim Druck p in ml	Druck p in Torr	Volumen bei 76o Torr in ml
Gesamtgasmenge	6857	3o1	2715
- 18o bis - 13o	3o2	5	2
- 13o bis - 9o	6857	284	2562
- 9o bis + 15	6857	17	153

Abgase aus der Reaktion $MgO + CCl_2F_2$ / 7^h 7oo°C :

Gesamtgasmenge	3393	522	233o
- 18o bis - 13o	293	15	6
- 13o bis - 1oo	3393	316	142o
- 1oo bis - 85	3393	166	741
- 85 bis + 15	336	11o	55

Abgase aus der Reaktion $Cr_2O_3 + CCl_2F_2$ / 7^h 7oo°C :

Gesamtgasmenge	3393	495	221o
- 18o bis - 13o	336	17o	75
- 13o bis - 1oo	336	225	1oo
- 1oo bis - 8o	3393	38o	1696
- 8o bis - 5o	3393	37	165
- 5o bis + 1o	336	8o	35

323 Infrarotspektren[+)] und Bandentabellen :

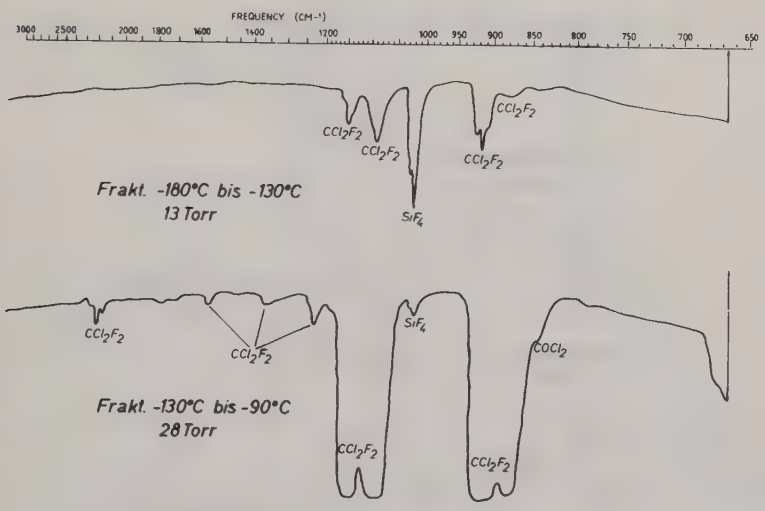


Abb. 1o : Infrarotspektren von den Reaktionsprodukten des bei 7oo°C durch ein Quarzrohr geleiteten CCl_2F_2 (siehe dazu Tab. 11)

+) Herrn Prof. Dr. Eugen Müller, mit dessen PERKIN-ELMER-Spektralphotometer diese Spektren aufgenommen wurden, möchte ich für die freundliche Unterstützung danken.

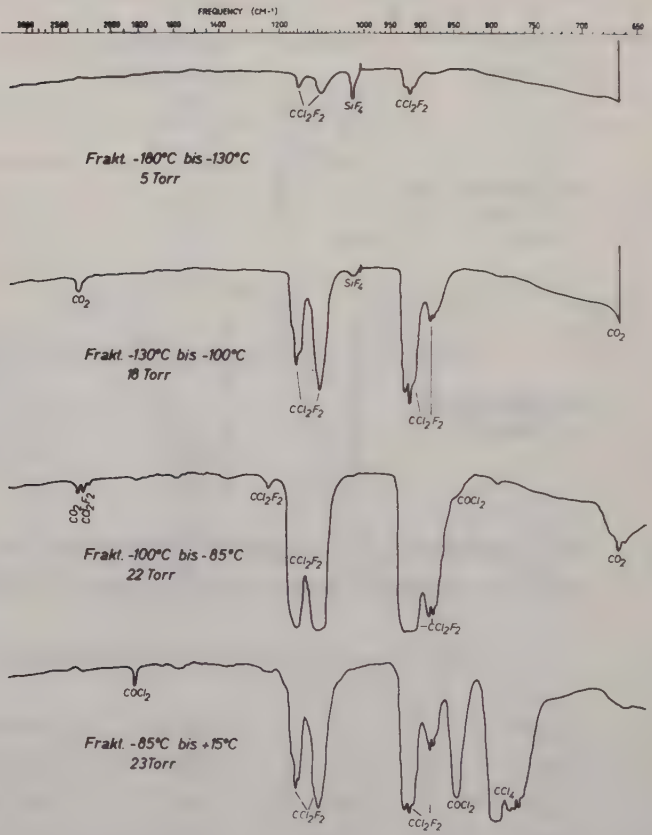


Abb. 11 : Infrarotspektren von den gasförmigen Reaktionsprodukten der Umsetzung MgO + CCl_2F_2 bei 7oo°C (siehe dazu Tabelle 11)

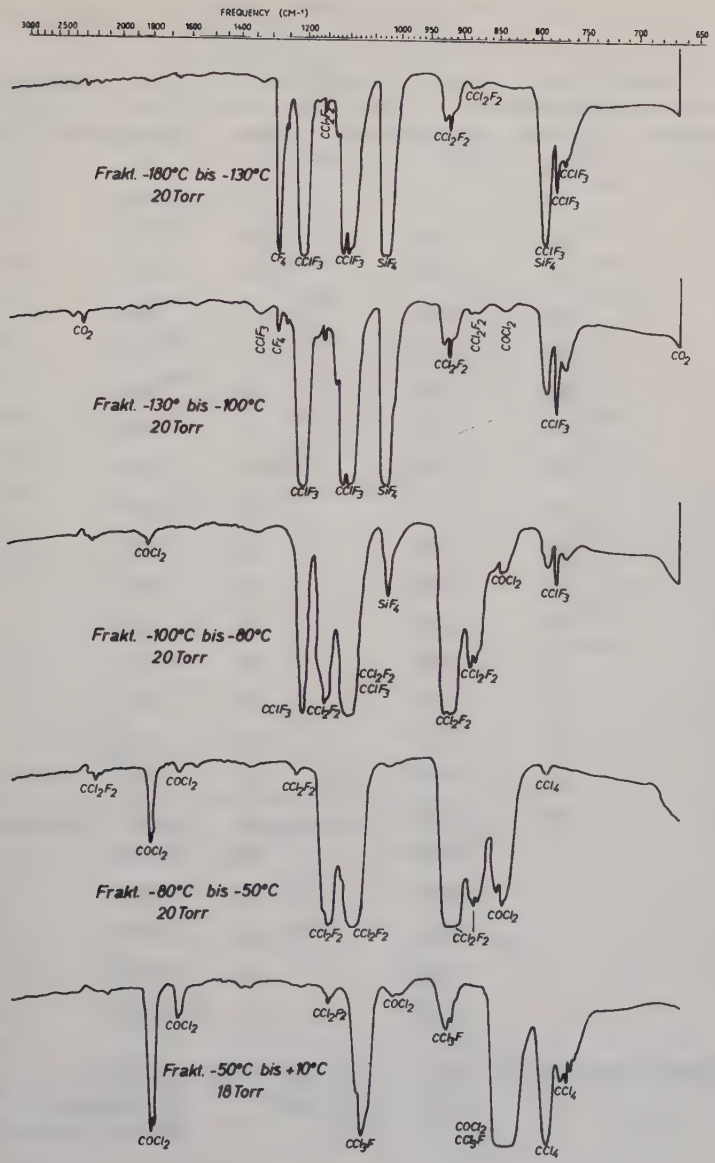


Abb. 12 : Infrarotspektren von den gasförmigen Reaktionsprodukten der Umsetzung Cr_2O_3 + CCl_2F_2 bei 700°C (siehe dazu Tabelle 11)

Tabelle 11 : Frequenz der Infrarotbanden verschiedener Verbindungen

$CClF_3$ [31]		CF_4 [32]		CCl_2F_2 [33]	
Frequenz(cm^{-1})	Intens.	Frequenz(cm^{-1})	Intens.	Frequenz(cm^{-1})	Intens.
772	st			669	st
783	st	632	sst	877	sst
793	st	1o61	m	882	sst
948	ss	1235	?	888	sst
957	ss	1252	?	892	sst
1o92	sst	1261	m	914	sst
11o2	sst	1275	?	92o	sst
1112	sst	1283	ssst	929	sst
1125	st	1337	m	1o91	sst
121o	sst	1495	m	1o95	sst
1288	s	1538	st	1o98	sst
134o	m	1717	m	11o5	sst
1443	s	1893	m	1148	st
1455	s	1916	m	1155	st
1463	s	21o6	ss	1167	st
158o	s	2147	m	1235	m
167o	ss	2164	m	1337	m
		2187	st	1592	s
		2248	ss	1765	s
		24o7	ss	1797	m
		2444	m	~ 219o	m
		2556	st	~ 2235	m

Intensitätsbezeichnungen: ssst = sehr sehr stark m = mittel
sst = sehr stark s = schwach
st = stark ss = sehr schwach

CCl_3F [31]		SiF_4 [34]		CCl_4 [34]	
Frequenz(cm^{-1})	Intens.	Frequenz(cm^{-1})	Intens.	Frequenz(cm^{-1})	Intens.
532	s	391	st	247	s
744	s	79o	m	3o5	st
845	sst	1o31	sst	529	st
93o	s	1o65	s	635	s
1o72	sst	1161	s	768	sst
1o85	st	1191	s	797	sst
1234	m	1294	s	982	m
131o	s	14o4	ss	1oo6	m
1377	s	1827	s	1o68	s
1685	s	2o57	s	11o7	s
1825	s			1218	m
2135	m			1253	m
				1529	m
				1546	st

$COCl_2$ [33) 35]		CO_2 [34]	
Frequenz(cm^{-1})	Intens.	Frequenz(cm^{-1})	Intens.
845	ssst	667	sst
85o	ssst	2349	sst
1o1o	m		
116o	ss		
14o5	s		
167o	m		
182o	ssst		

33 Thermodynamische Zustandsgrößen .

Tabelle 12: Auszug aus LANDOLT-BÖRNSTEIN [2o)]

Verbindung	Aggregat-zustand	$\Delta G^B_{298}/T$ in J/Mol · Grad	ΔH^B_{298} in kJ/Mol
SiO_2	f	- 27oo,4	- 859,3
SiF_4	g	- 5o6o	- 1548
$SiCl_4$	fl	- 1711	- 577,4
Li_2O	f	- 1879	- 487,8
LiF	f	- 1958	- 611,9
LiCl	f		- 4o8,6
Na_2O	f	- 1312	- 43o,6
NaF	f	- 1811	- 57o,3
NaCl	f	- 1287	- 41o,9
K_2O	f		- 361,5
KF	f	- 1787	- 562,4
KCl	f	- 1369	- 435,7
Rb_2O	f		- 33o
RbF	f		- 549,1
RbCl	f	- 1345	- 43o,4
Cs_2O	f		- 317,5
CsF	f		- 432,4
BeO	f	- 191o	- 598,7
BeF_2	f		-1o11,7
$BeCl_2$	f		- 456,9

Verbindung	Aggregat-zustand	$\Delta G^B_{298}/T$ in J/Mol · Grad	ΔH^B_{298} in kJ/Mol
MgO	f	- 19o8	- 6o1,2
MgF_2	f	- 3518	-11o2
$MgCl_2$	f	- 1985	- 641,1
CaO	f	- 2o26	- 635,1
CaF_2	f	- 3897	-1214
$CaCl_2$	f	- 2485	- 785,8
SrO	f	- 1873	- 589,1
SrF_2	f		-12o9
$SrCl_2$	f		- 879
BaO	f	- 1768	- 556,6
BaF_2	f	- 385o	-12oo,o
$BaCl_2$	f	- 2721	- 859,8
B_2O_3	f	- 3974	-1264
BF_3	g	- 3669	-111o
BCl_3	fl	- 1276	- 395,4
TiO_2	f	- 298o	- 943,9
TiF_4	f	- 4887	-1548
$TiCl_4$	fl	- 2456	- 8oo
ZrO_2	f	- 3476	-1o94
ZrF_4	f		-1862
$ZrCl_4$	f	- 2959	- 982
ThO_2	f	- 3936	-1231
ThF_4	f	- 6378	-1996
$ThCl_4$	f		-119o

Verbindung	Aggregat-zustand	$\Delta G^{B}_{298}/T$ in J/Mol · Grad	ΔH^{B}_{298} in kJ/Mol
V_2O_3	f	- 3801	- 1213
VCl_3	f	- 1692	- 573
Cr_2O_3	f	- 3553	- 1141
CrF_3	f	- 3488	- 1110
$CrCl_3$	f	- 1625	- 554,8
UO_3	f	- 3836	- 1221
UF_4	f	- 5914	- 1854
UCl_4	f	- 3246	- 1054
MnO	f	- 1216	- 384,8
MnF_2	f	- 2512	- 791
$MnCl_2$	f	- 1428	- 466,9
Fe_2O_3	f	- 2483	- 822,2
FeF_3	f		- 983,2
$FeCl_3$	f	- 1085	- 404,6
CoO	f	- 722	- 238,9
CoF_2	f	- 2080	- 665
$CoCl_2$	f	- 945	- 325,4
NiO	f	- 710	- 239,7
NiF_2	f		- 667,3
$NiCl_2$	f	- 904	- 315,8
RuO_2	f		- 220
$RuCl_3$	f		- 197

Verbindung	Aggregat-zustand	$\Delta G^B_{298}/T$ in J/Mol · Grad	ΔH^B_{298} in kJ/Mol
AgF	f	- 62o	- 2o2, 9
AgCl	f	- 364, 8	- 126, 1
CuO	f	- 459	- 165, 3
CuF_2	f	- 1688	- 54o
$CuCl_2$	f		- 2o5, 9
ZnO	f	- 1o69	- 349
ZnF_2	f		- 736, 4
$ZnCl_2$	f	- 1238	- 415, 7
CdO	f	- 76o	- 256, 1
CdF_2	f	- 2172	- 689, 7
$CdCl_2$	f	- 1146	- 389
HgF_2	f		- 4oo
$HgCl_2$	f		- 23o
Al_2O_3	f	- 53o7	- 1675
AlF_3	f	- 4725	- 1488
$AlCl_3$	f	- 2171	- 7o5, 5
Tl_2O_3	f	- 465	- 351
TlF	f	- 882	- 312, 5
TlCl	f	- 623	- 2o4, 9
PbO_{gelb}	f	- 632, 4	- 217, 8
Pb_3O_4	f	- 2o71	- 734, 5
PbF_2	f	- 2o89	- 666, 5
$PbCl_2$	f	- 1o53	- 359, 1

Verbindung	Aggregat-zustand	$\Delta G^{B}_{298}/T$ in J/Mol · Grad	ΔH^{B}_{298} in kJ/Mol
Bi_2O_3	f	- 1669	- 578
BiF_3	f		- 887
$BiCl_3$	f	- 1o72	- 379,1
BiOCl	f	- 1o44	- 365,3
As_2O_3	f	- 1932	- 657
AsF_3	fl	- 3o24,7	- 948,9
$AsCl_3$	fl	- 1oo9,6	- 335,4
CCl_4	fl		- 139,3
CCl_4	g	- 215,9	- 1o6,7
$CClF_3$	g	- 2265	- 715
CCl_2F_2	g	- 1442	- 469
CCl_3F	g	- 85o,5	- 293
CF_4	g	- 2897	- 9o8
C_2Cl_4	fl		- 13
C_2Cl_6	f		+ 2o1
$COCl_2$	g	- 7o6	- 233

34 Indizierungen von Zählrohraufnahmen der Erdalkalifluoridchloride

Tabelle 13 : Röntgeninterferenzen von CaClF

$a = 3,89$ Å $\quad c = 6,82$ Å

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung:

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ berechnet	h	k	l
s	6,51	12,8	12,8	o	o	1
st	13,o8	51,2	51,2	o	o	2
s	13,18	51,9	52,o	1	o	1
m	16,31	78,9	78,6	1	1	o
sst	17,5o	9o,5	9o,5	1	o	2
s	19,82	115,1	115,2	o	o	3
st	21,11	129,8	129,8	1	1	2
m	23,14	154,4	154,5	1	o	3
st	23,35	157,1	157,1	2	o	o
s	24,35	17o,o	169,9	2	o	1
s	26,11	193,7	193,8	1	1	3
m	29,6o	244,1	244,2	1	o	4
m	29,85	247,8	247,6	2	1	2
ss	32,16	283,4	283,5	1	1	4
ss	33,94	311,6	311,7	2	1	3
ss	34,45	319,9	32o,2	o	o	5
s	39,16	398,8	398,8	1	1	5
s	39,31	4o1,4	4o1,4	2	1	4

Tabelle 14 : Röntgeninterferenzen von SrClF

a = 4,11 Å c = 6,96 Å

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung :

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gefunden	berechnet	h	k	l
s	6,38	12,3	12,3	o	o	1
st	12,56	47,4	47,3	1	o	1
st	12,82	49,3	49,1	o	o	2
st	15,34	7o,o	7o,o	1	1	o
sst	16,87	84,3	84,1	1	o	2
ss	19,43	11o,6	11o,5	o	o	3
st	2o,2o	119,3	119,2	1	1	2
m	21,98	14o,o	14o,1	2	o	o
st	22,44	145,7	145,5	1	o	3
ss	22,97	152,3	152,4	2	o	1
m	25,15	18o,6	18o,6	1	1	3
m	25,69	188,o	187,4	1	2	1
m	28,25	224,o	224,2	1	2	2
m	28,76	231,6	231,5	1	o	4
ss	3o,o4	25o,6	25o,6	2	o	3
ss	31,o5	266,1	266,5	1	1	4
s	31,93	279,7	28o,2	2	2	o
m	32,3o	285,5	285,6	1	2	3
s	33,65	3o7,1	3o7,o	o	o	5
s	34,93	328,o	327,5	3	o	1
s	35,79	342,o	342,o	1	o	5
s	36,26	349,8	35o,2	3	1	o
s	37,1o	363,9	364,3	3	o	2
s	37,55	371,5	371,6	1	2	4
s	37,89	377,1	377,o	1	1	5
s	39,2o	399,5	399,3	3	1	2

Tabelle 15 : Röntgeninterferenzen von BaClF

a = 4,37 Å c = 7,21 Å

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung:

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ berechnet	h	k	l
s	6,16	11,5	11,4	o	o	1
st	11,91	42,6	42,5	1	o	1
m	12,39	46,o	45,7	o	o	2
st	14,44	62,1	62,1	1	1	o
st	16,11	77,o	76,8	1	o	2
s	18,75	1o3,3	1o2,9	o	o	3
sst	19,17	1o7,9	1o7,8	1	1	2
st	2o,62	124,o	124,2	2	o	o
st	21,51	134,5	134,o	1	o	3
st	24,o4	165,4	165,o	1	1	3
m	24,32	169,5	169,9	2	o	2
st	26,62	2oo,8	2o1,o	2	1	2
st	27,55	213,9	213,9	1	o	4
s	28,45	226,9	227,1	2	o	3
m	29,85	247,7	248,4	2	2	o
m	3o,52	257,8	258,1	1	2	3
s	32,31	285,8	285,8	o	o	5
s	32,65	291,1	29o,9	3	o	1
m	33,78	3o9,2	31o,5	3	1	o
ss	34,25	316,8	316,8	1	o	5

Tabelle 16 : 35 Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse der Umsetzungen von Metalloxiden bzw. -carbonaten mit CCl_2F_2

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in°C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Li_2CO_3 rein RIEDEL 13oo9	1,o389	7oo	8	1,o728	Cl^- positiv F^- positiv			LiCl + LiF
Na_2CO_3 p.a. RIEDEL 31432	1,5291	6oo	4	1,5256	F^- negativ Cl^- positiv CO_3^{--} positiv			NaCl neben Na_2CO_3
"	1,3o58	75o	8	1,4325	Cl^- positiv F^- negativ			NaCl
K_2CO_3 p.a. RIEDEL 31245	o,8293	7oo	8	1,o153	Cl^- positiv F^- negativ			KCl
BeO reinst MERCK 1825	o,3962	7oo	8	o,67o6	Cl^- negativ F^- positiv			BeF_2 + (BeO)

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in°C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
BeO reinst MERCK 1825	o,5933	75o	6	o,9268	Cl^- negativ F^- positiv	75,7 F	8o,8 F	BeF_2 + (BeO)
"	o,3o26	6oo	8	o,3913	Cl^- negativ F^- positiv			BeF_2 + (BeO)
$MgCO_3$ p.a. RIEDEL 3o61o	o,3897	7oo	8 + 4	o,2486	Cl^- negativ F^- positiv	39,o Mg 61,o F	39,o2 Mg 6o,98 F	MgF_2
$CaCO_3$ p.a. RIEDEL 3o212	o,4782	7oo	8	o,4252	Cl^- positiv F^- positiv CO_3^{--} positiv			$CaCO_3$ + CaFCl
"	o,4213	7oo	8 + 18	o,4o22	Cl^- positiv F^- positiv			CaFCl + CaF_2
"	1,12o2	8oo	5	1,oo7o	Cl^- positiv F^- positiv	42,o Ca 38,1 Cl 19,8 F	42,5 Ca 37,3 Cl 2o,2 F	CaFCl

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
$CaCO_3$ p.a. RIEDEL 3o212	o,9222	8oo	9	o,7o12	Cl^- negativ F^- positiv			CaF_2
$SrCO_3$ reinst RIEDEL 139o4	o,6921	6oo	8	o,6631	Cl^- positiv F^- positiv CO_3^{--} positiv			$SrFCl + SrCO_3$
$SrCO_3$ reinst RIEDEL 139o4	o,92o7	8oo	6	o,9311	Cl^- positiv F^- positiv	61,1 Sr 24,1 Cl 12,9 F	61,7 Sr 24,9 Cl 13,4 F	SrFCl
$BaCO_3$ p.a. RIEDEL 31124	o,8732	6oo	16	o,7934	Cl^- positiv F^- positiv CO_3^{--} positiv			$BaFCl + BaCO_3$
"	1,2684	7oo	8	1,2278	Cl^- positiv F^- positiv	71,5 Ba 18,5 Cl 9,4 F	71,7 Ba 18,5 Cl 9,9 F	BaFCl
"	o,9874	8oo	8	o,9772	Cl^- positiv F^- positiv			BaFCl

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Al_2O_3 p.a. RIEDEL 3oo29	o,49oo	7oo	4 + 4	o,5137	Cl^- negativ F^- positiv	31,7 Al 67,4 F	32,13 Al 67,87 F	AlF_3
Pb_3O_4 p.a. RIEDEL 3115o	1,5927	65o	6	1,8oo2	Cl^- positiv F^- positiv			PbFCl
PbO p.a. MERCK 74o1	o,6695	6oo	6	o,7888	Cl^- positiv F^- positiv			PbFCl
"	1,17oo	7oo	8		Cl^- positiv F^- negativ	74,9 Pb 25,5 Cl	74,51 Pb 25,49 Cl	$PbCl_2$
Bi_2O_3 reinst RIEDEL 1o3o5	1,4334	6oo	8	1,5o17	Cl^- positiv F^- negativ	8o,o Bi 13,4 Cl	8o,24 Bi 13,61 Cl	BiOCl
Sc_2O_3 99,95% FLUCKA AG	o,1573	7oo	8	o,2314	Cl^- negativ F^- positiv			ScF_3

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Y_2O_3 99,99 % FLUCKA AG	o,8763	7oo	8	1,125	Cl^- negativ F^- positiv	 38,6 F	6o,94 Y 39,o6 F	YF_3
YCl_3 MERCK 8722	o,3966	4oo	8	o,217o	Cl^- negativ F^- positiv			YF_3
La_2O_3 99,95 % FLUCKA AG	o,7o21	7oo	7	o,8467	Cl^- negativ F^- positiv	7o,8 La 29,o F	7o,91 La 29,o9 F	LaF_3
CeO_2 99,99 % FLUCKA AG	o,8617	7oo 75o	8 3	o,9815	Cl^- negativ F^- positiv	71,1 Ce 28,9 F	71,o8 Ce 28,72 F	CeF_3
Nd_2O_3 reinst	o,7141	7oo	8	o,8451	Cl^- negativ F^- positiv	 28,8 F	71,8 Nd 28,3 F	NdF_3

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Eu_2O_3 rein	o,6185	6oo 65o	2 4	o,7192	Cl^- negativ F^- positiv	 27,3 F	72,7 Eu 27,3 F	EuF_3
ThO_2 aus $Th(NO_3)_4$ rein RIEDEL 14783	1,541o	6oo	1o	1,6946	Cl^- negativ F^- positiv	75,2 Th 24,3 F	75,33 Th 24,67 F	ThF_4
UO_3	o,3123	4oo 5oo	2 3	o,3415	Cl^- negativ F^- positiv			UF_4
ZrO_2 MERCK 8914	o,7883	55o	8	o,9836	Cl^- negativ F^- positiv	54,1 Zr 45,4 F	54,55 Zr 45,45 F	ZrF_4
$V_2O_3 + C_2F_4Cl_2$	o,6296	525 6oo	12 3	o,5o48	Cl^- negativ F^- positiv	47,o V 53,1 F	47,2o V 52,8o F	VF_3

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Reaktionsprodukt im Schiffchen: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgen-diagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Nb_2O_5 99,95 % FLUCKA AG	1,0604	400	7	1,1134	Cl^- negativ F^- positiv	64,8 Nb 13,7 F	64,56 Nb 13,20 F	NbO_2F
MnO_2 MERCK 5957	0,7133	500	18	0,424	Cl^- positiv F^- negativ			nicht identifiziert
RuO_2 aus $RuCl_3$ im O_2- Strom bei 700°C	0,3215	650	6	0,4624	Cl^- positiv F^- negativ	48,6 Ru 50,6 Cl	48,7 Ru 51,3 Cl	$RuCl_3$

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	dauer	flüchtig gegangenes Reaktionsprodukt: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	berechnet	identifiziert durch Röntgen-diagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Tl_2O_3 RIEDEL 14774	o,7o39	52o	8		Cl^- positiv F^- positiv			TlF + TlCl
SiO_2 p.a. RIEDEL 3o985	o,8o8o	8oo	4	o,3677	Cl^- negativ F^- positiv			SiF_4
"	2,3172	8oo	8	o,9458	Cl^- negativ F^- positiv			SiF_4
P_2O_5 MERCK 54o	o,9893	28o 42o	2 4	o,7919	Cl^- negativ F^- positiv			PF_5
B_2O_3 p.a. geschmolzen MERCK 164	o,8723	65o	8	o,8643	F^- positiv Cl^- negativ			BF_3
Ga_2O_3 99,99 % FLUCKA AG	o,338o	45o	8	o,o25o	Cl^- positiv F^- (positiv)			$GaCl_3$
ReO_2 aus $ReCl_5$	o,5865	5oo	4		Cl^- positiv F^- negativ			$ReOCl_4$

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	dauer	teilweise flüchtig gegangenes Reaktionsprodukt: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
Cr_2O_3 aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ p.a.	1,1077	750	8		Cl^- positiv F^- negativ	32,9 Cr 67,1 Cl	32,84 Cr 67,16 Cl	$CrCl_3$
CrF_3	0,2565	750	8		Cl^- positiv F^- negativ			$CrCl_3$
Cr_2S_3	0,4573	650	6		Cl^- positiv F^- negativ			$CrCl_3$
MoO_3 aus $(NH_4)_2MoO_4$ im O_2-Strom sublimiert	1,2341	620	7		Cl^- positiv F^- negativ			MoO_2Cl_2
WO_3 aus Na_2WO_4 + konz. HCl		480	12		Cl^- positiv F^- negativ			WO_2Cl_2
Fe_2O_3 p.a. RIEDEL 31234	0,7543	600 700	3 3		Cl^- positiv F^- negativ			$FeCl_3$

Ausgangssubstanz	Einwaage	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	teilweise flüchtig gegangenes Reaktionsprodukt: Auswaage	Nachweise	Analyse gefunden	Analyse berechnet	identifiziert durch Röntgendiagramm als
	in Gramm	in °C	in Std.	in Gramm		in %	in %	
$CoCO_3$ nickelfrei RIEDEL 12909	0,6605	700	8		Cl^- positiv F^- negativ			$CoCl_2$
$NiCO_3$ kobaltfrei grün RIEDEL 13610	0,9279	800	8		Cl^- positiv F^- negativ	45,3 Ni -	45,29 Ni 54,71 Cl	$NiCl_2$
$CuCO_3$ reinst MERCK	0,2773	600	6		Cl^- positiv F^- negativ	47,1 Cu 52,8 Cl	47,26 Cu 52,74 Cl	$CuCl_2$
ZnO p.a. RIEDEL 31663	0,9149	650	6		Cl^- positiv F^- negativ			$ZnCl_2$
$CdCO_3$ rein RIEDEL 11706	0,5228	700	8		Cl^- positiv F^- negativ	61,3 Cd -	61,34 Cd 38,66 Cl	$CdCl_2$
HgO_{rot} p.a. MERCK 4466	1,4325	450	12		Cl^- positiv F^- negativ	73,6 Hg -	73,88 Hg 26,12 Cl	$HgCl_2$

II. UNTERSUCHUNG DES VERHALTENS VON VANADINOXIDEN, VANADINCARBID UND VANADINNITRID GEGENUEBER THIONYLCHLORID UND TETRACHLORKOHLENSTOFF

1 Einleitung

Bei der Darstellung wasserfreier Metallchloride geht man im allgemeinen von den entsprechenden Oxiden aus. Neben der Chlorierung mit elementarem Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff, bei der meist die Chloride der höchsten Oxydationsstufe entstehen, werden häufig Phosgen, Tetrachlorkohlenstoff und Thionylchlorid als Chlorierungsmittel benutzt. Die Verwendung dieser letztgenannten Verbindungen hat den Vorteil, daß bei der Reaktion neben dem wasserfreien Chlorid nur gasförmige Reaktionsprodukte wie CO_2, $COCl_2$ oder SO_2 auftreten, die leicht aus dem System entfernt werden können. Außerdem bleibt die Oxydationsstufe des Metalls, wenigstens bei nicht zu hoher Temperatur, meistens erhalten.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Verhalten von Vanadinoxiden, Vanadincarbid und Vanadinnitrid gegenüber gasförmigem Thionylchlorid und Tetrachlorkohlenstoff.

Dabei ging es weniger um die Ausarbeitung von neuen Darstellungsmethoden für die verschiedenen Chloride bzw. Oxidchloride des Vanadins - bekannt ist die Darstellung von VCl_3 aus V_2O_3 und $SOCl_2$ [36] im Bombenrohr und ferner von $VOCl_3$ aus V_2O_5 und flüssigem $SOCl_2$ [36] -

als vielmehr um die Beantwortung der Frage, bei welchen Temperaturen die Vanadinverbindungen mit dem gasförmigen Chlorierungsmittel zu reagieren beginnen und welches die vanadinhaltigen Reaktionsprodukte sind. Wenn sich nämlich herausstellen sollte, daß sich die erwähnten Vanadinverbindungen hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit stark voneinander unterscheiden, dann wäre es vielleicht möglich, auf diesem Wege in einem Gemisch aus Vanadinoxiden und Carbid bzw. Nitrid die einzelnen Komponenten durch ihre verschiedenen Chlorierungsprodukte nachzuweisen. Dies könnte praktisches Interesse haben bei der Beantwortung der Frage, in welcher Form das Vanadin z.B. in Koksen und Elektrodenkohlen vorliegt, da in einem solchen Fall oxydimetrische und röntgenographische Bestimmungsmethoden nicht zum Ziel führen.

2 Herstellung der Vanadinverbindungen :

21 Vanadin(V)-oxid, V_2O_5 :

Analysenreines NH_4VO_3 (RIEDEL 31153) wurde durch Erhitzen auf 550°C zersetzt:

$$2\ NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Zur Entfernung von Spuren Stickstoff wurde 18 Stunden lang feuchter Sauerstoff bei gleicher Temperatur über das Präparat geleitet.

22 Vanadin(IV)-oxid, VO_2 :

Die beste Methode zur Herstellung von VO_2 ist die Synthese aus V_2O_5 und V_2O_3 :

$$V_2O_5 + V_2O_3 \longrightarrow 4\ VO_2$$

Innige Gemische äquimolekularer Mengen V_2O_5 und V_2O_3 wurden in evakuierten Quarzampullen mit Korundeinsatz 6o Stunden bei 8oo°C getempert.

23 Vanadin(III)-oxid, V_2O_3 :

Vanadinpentoxid wurde in einem Strom von reinstem Wasserstoff reduziert. Damit der Schmelzpunkt des V_2O_5 (658°C) nicht überschritten wird, wurde dieses zunächst 2 Stunden lang bei 6oo°C mit H_2 behandelt. Danach wird die Temperatur auf 95o°C erhöht.

24 Vanadin(II)-oxid, VO :

Zur Herstellung von VO wurden stöchiometrische Mengen V_2O_3 und Vanadiumpulver (99,7 %) mehrmals in einem Strom von spezial-gereinigtem Argon auf 16oo°C erhitzt :

$$V_2O_3 + V \longrightarrow 3\ VO$$

Folgende Versuchsanordnung (Abb. 13) erwies sich dabei als zweckmäßig :

Der mit dem Substanzgemisch gefüllte Korundeinsatz wurde in einen Korundfingertiegel überführt und in diesem in die Mitte des Kohleheizrohres eines Tamann-Ofens gebracht. Der Tiegel war mit einem doppelt durchbohrten Teflonstopfen verschlossen. In den Bohrungen befand sich ein langes und ein kürzeres Rohr aus Korund zur Gaseinleitung und -ableitung. Der Teflonstopfen wurde mit Hilfe einer wassergekühlten Kupferschlange gekühlt, die um den aus dem Tamann-Ofen herausragenden Teil des Tiegels gelegt war. Zur Messung der Temperatur zwischen Tiegel und Kohleheizrohr diente ein Pyrometer.

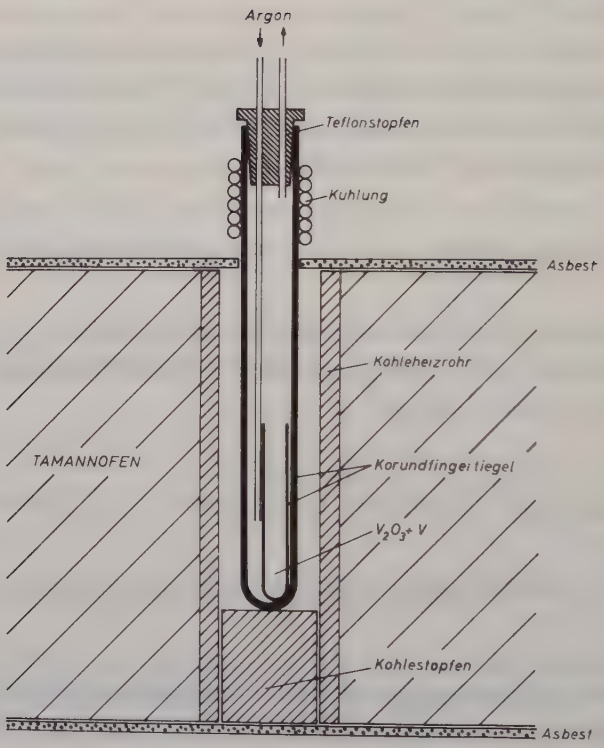


Abb. 13 : Versuchsanordnung zur Herstellung von VO

25 Vanadincarbid, VC :

Entsprechend der Gleichung

$$V_2O_3 + 5\ C \longrightarrow 2\ VC + 3\ CO$$

wurde ein Gemisch aus V_2O_3 und im Hochvakuum ausgeheiztem Gasruß hergestellt. Damit das Vanadin(III)-oxid mit dem Kohlenstoff in innige Berührung kam, wurde das Gemisch vor dem Erhitzen für kurze Zeit einem Druck von 15o Atmosphären ausgesetzt. In einem langsamen Argonstrom wurde dann das Gemisch allmählich auf 14oo°C gebracht.

26 Vanadinnitrid, VN :

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von Vanadiumpulver im NH_3- Strom hergestellt. Die Temperatur mußte dabei auf 11oo°C gehalten werden.

3 Reinigung der Chlorierungsmittel :

31 Thionylchlorid, $SOCl_2$, kommt zwar in braunen mit Paraffin abgedichteten Flaschen in den Handel. Trotzdem ist es leicht gelb (wahrscheinlich durch Spuren von freiem Chlor). Zur Beseitigung dieser Verunreinigung wurde das handelsübliche Thionylchlorid mit rohem Leinöl versetzt, 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann abdestilliert. Das Thionylchlorid war nun farblos ; Kp_{760} 75,7°C .

32 Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, enthält im allgemeinen Spuren Wasser. Zur Entfernung desselben wurde CCl_4 mit Calciumchlorid getrocknet und anschließend destilliert.

4 Beschreibung der Versuche

41 Versuchsanordnung zur Chlorierung mit $SOCl_2$ und CCl_4 :

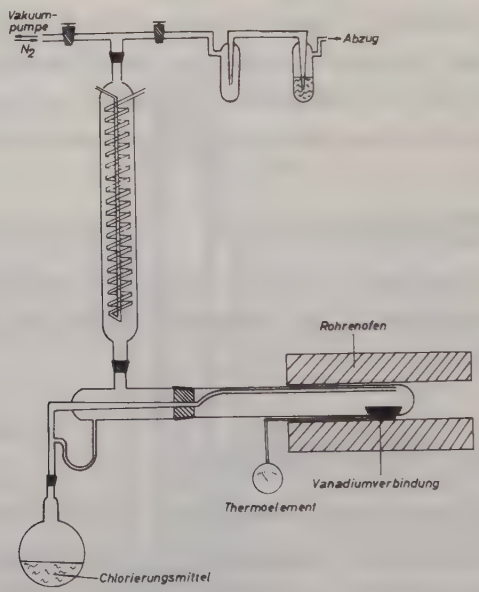


Abb. 14 : Apparatur zur Chlorierung mit $SOCl_2$ oder CCl_4

Die abgebildete Apparatur [37] war in 4 Teile zerlegbar : in
das Reaktionsrohr, in welches das Schiffchen mit der zu chlorierenden Substanz gebracht wurde,
den Rundkolben, der das Chlorierungsmittel ($SOCl_2$ bzw. CCl_4) enthielt,
den Rückflußkühler, sowie das diese drei Teile verbindende Mittelstück.

Auf dem Rückflußkühler befand sich ein Hohlschliffstopfen, mittels dessen die Apparatur über ein T-Stück sowohl mit einer Stickstoffreinigungsapparatur als auch mit der Hochvakuumpumpe verbunden war. Die Apparatur konnte somit evakuiert und mit Stickstoff gefüllt werden. Die Abgase, wie SO_2 und Cl_2, sowie der eingeleitete N_2, gelangten durch einen Sicherheitsblasenzähler in den Abzug. Das Reaktionsrohr befand sich in einem elektrisch geheizten Röhrenofen, dessen Temperatur mit einem Thermoregler T konstant gehalten wurde. Alle Schliffe der Apparatur waren mit Teflonmanschetten abgedichtet.

42 Durchführung der Chlorierungsversuche mit $SOCl_2$ und CCl_4 :

Jeweils 5oo mg der zu chlorierenden Probe wurden in einem glasierten Porzellanschiffchen in das Reaktionsrohr gebracht und 3o ml des Chlorierungsmittels in den Rundkolben eingefüllt. Nun wurde die Apparatur 5 Minuten lang evakuiert und anschließend mit Stickstoff gefüllt. Dies wurde zweimal wiederholt. Dann wurde der N_2- Strom so eingestellt, daß alle 2 Sekunden eine Gasblase durch den Blasenzähler ging. Damit war gewährleistet, daß während der Reaktion kein Ueberdruck entstehen, aber auch keine Luft in die Apparatur eindringen konnte. Dann wurde das Reaktionsrohr mit Hilfe des Röhrenofens auf die gewünschte Temperatur erhitzt und nun erst das Chlorierungsmittel im Rundkolben zum Sieden gebracht.

Das Chlorierungsmittel gelangte durch das innere Rohr über die Substanz. Die Dämpfe der flüchtigen Vanadinverbindungen und des nicht umgesetzten Chlorierungsmittels kondensierten im Rückflußkühler und flossen durch das U-Rohr in den Kolben zurück.

Nach Ablauf bestimmter Reaktionszeiten wurde durch Abkühlen des Chlorierungsmittels die Chlorierung unterbrochen. Das Reaktionsrohr wurde aber noch 5 Minuten auf der eingestellten Temperatur gehalten,

damit alle flüchtigen Bestandteile abdestillieren konnten. Nachdem auch das Reaktionsrohr abgekühlt war, wurde schließlich der Rückstand im Schiffchen ausgewogen.

5 Untersuchung der bei der Chlorierung mit $SOCl_2$ und CCl_4 entstandenen Reaktionsprodukte :

51 Im Schiffchen : Zunächst wurde ein Teil des Rückstandes mit H_2SO_4 (1 : 1) gekocht und die Lösung mit H_2O_2 versetzt. Konnte Vanadin nachgewiesen werden, so wurde mit Hilfe des Debyeogramms der Rückstand identifiziert.

52 Im Chlorierungsmittel : Als Chlorierungsmittel wurden, wie bereits erwähnt, $SOCl_2$ oder CCl_4 verwendet. Beide enthielten nach der Chlorierungsreaktion stets die flüchtigen Vanadinverbindungen VCl_4 oder $VOCl_3$ oder beide nebeneinander. Bei Verwendung von Thionylchlorid konnte aus den bei der Hydrolyse entstandenen Reaktionsprodukten nicht auf die Bildung von $VOCl_3$ bei der Chlorierung geschlossen werden, da V^{5+} durch das bei der Hydrolyse von $SOCl_2$ oder S_2Cl_2 entstandene SO_2 zu V^{4+} reduziert wird :

$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2\,HCl$$

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow SO_2 + 3\,S + 4\,HCl$$

$$2\,VOCl_3 + SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,(VO)^{2+} + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 6\,Cl^-$$

In den Lösungen ließen sich nach der Hydrolyse neben dem Vanadyl(IV) -kation $(VO)^{2+}$, stets Chlorid- und meist auch Sulfationen sowie elementarer Schwefel nachweisen. Ein eindeutiger Nachweis der in der Lösung vorhandenen Vanadinverbindungen und von S_2Cl_2 gelang erst nach Destillation.

Für die Identifizierung der Vanadinhalogenide dienten folgende Eigenschaften :

$VOCl_3$: Kp_{760} 127°C ; hellgelbe Flüssigkeit ; bei der Hydrolyse entsteht eine gelbe Vanadyl(V)-verbindung.

VCl_4 : Kp_{760} 148,5°C ; dunkelrotbraune Flüssigkeit ; die Hydrolyse führt zu einer blauen Vanadyl(IV)-verbindung.

Wurde Tetrachlorkohlenstoff zur Chlorierung verwendet, so konnten die im Tetrachlorkohlenstoff gelösten Vanadinhalogenide durch ihre Hydrolyseprodukte identifiziert werden, denn in diesem Fall ändert sich die Oxydationsstufe des Vanadins nicht. Lag $VOCl_3$ neben VCl_4 vor, so war die wässrige Lösung grün (Mischfarbe von V^{5+} und V^{4+}). Nach Zufügen von SO_2-Wasser wurde die grüne Lösung blau. War nur eine der beiden Verbindungen $VOCl_3$ oder VCl_4 in der Lösung vorhanden, so wurde die wässrige Lösung entweder gelb oder blau.

6 Versuchsergebnisse

61 Chlorierungsversuche mit Thionylchlorid :

611 Einwirkung von $SOCl_2$ auf V_2O_5 :

Reaktionstemperatur in °C	Reaktionsdauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Rückstand Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel
8o	6o	449	V_2O_5	$VOCl_3$
9o	6o	312	"	"
1oo	6o	219	"	"
11o	6o	66	"	"
12o	6o	39	"	"
13o	6o	8	"	"

Beginn der Reaktion: 76°C

Nach HECHT, JANDER und SCHLAPMANN [36] läßt sich V_2O_5 durch Kochen unter Rückfluß in 6 - 8 Stunden quantitativ zu $VOCl_3$ umsetzen. Auch die Chlorierung mit gasförmigem $SOCl_2$ setzt bei etwa 76°C ein. Bei 12o - 13o°C verläuft sie sehr schnell und liefert als einziges Chlorierungsprodukt $VOCl_3$ in quantitativer Ausbeute :

$$V_2O_5 + 3\ SOCl_2 \longrightarrow 2\ VOCl_3 + 3\ SO_2$$

Die Möglichkeit, die Chlorierung im $SOCl_2$-Gasstrom bei höherer Temperatur und damit mit höherer Geschwindigkeit durchzuführen, ist zweifellos ein Vorteil des hier benutzten Verfahrens.

612 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VO_2 :

Reaktionstemperatur in °C	Reaktionsdauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Rückstand Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel	
1oo	12o	486	VO_2	VCl_4,	$VOCl_3$
18o	6o	271	VCl_3, VO_2	"	"
2oo	6o	198	VCl_3, VO_2	"	"
22o	43	1o	S	"	"

Beginn der Reaktion: 1oo°C

Die Reaktion mit VO_2 setzt erst bei etwa 1oo°C ein. Bei Steigerung der Temperatur auf 18o - 2oo°C entstehen aber außer dem nach

$$VO_2 + 2\ SOCl_2 \longrightarrow VCl_4 + 2\ SO_2$$

zu erwartenden VCl_4 auch noch VCl_3 und $VOCl_3$. Der Reaktionsverlauf, der zur Bildung der beiden letztgenannten Vanadinchloride führt,

ist schwer zu durchschauen. Es ist möglich, daß VO_2 unter Disproportionierung reagiert :

$$2\ VO_2 + 3\ SOCl_2 \longrightarrow VCl_3 + VOCl_3 + 3\ SO_2$$

Für diese Vermutung spricht, daß VO_2 auch mit CCl_4 bei 28o°C die gleichen Vanadinchloride liefert. Andererseits ist bekannt [36], daß $SOCl_2$ auf manche Oxide nicht nur chlorierend, sondern auch reduzierend einwirkt, wobei SO_2Cl_2 entsteht :

$$2\ VO_2 + 4\ SOCl_2 \longrightarrow 2\ VCl_3 + SO_2Cl_2 + 3\ SO_2$$

Es gelang nicht, die Reaktion so zu leiten, daß im Schiffchen VCl_3 allein zurückblieb. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich mit steigender Temperatur der thermische Zerfall von $SOCl_2$ bemerkbar macht

$$4\ SOCl_2 \rightleftharpoons 2\ SO_2 + S_2Cl_2 + 3\ Cl_2$$

und die Zerfallsprodukte S_2Cl_2 und Cl_2 auf VCl_3 chlorierend wirken

$$2\ VCl_3 + Cl_2 \longrightarrow 2\ VCl_4$$

$$2\ VCl_3 + S_2Cl_2 \longrightarrow 2\ VCl_4 + 2\ S$$

Die letzte Reaktion könnte erklären, daß bei 22o°C als Rückstand im Schiffchen Schwefel gefunden wurde.

613 Einwirkung von $SOCl_2$ auf V_2O_3 :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel	
1oo	12o	436	V_2O_3	VCl_4 ,	$VOCl_3$
15o	6o	24	VCl_3 , V_2O_3	"	"
18o	3o	2o	S	"	"
25o	1o	3	S	"	"

Beginn der Reaktion: 1oo°C

Vanadin(III)-oxid reagiert mit gasförmigem $SOCl_2$ oberhalb 1oo°C sehr viel schneller als VO_2. Bei 15o°C hatten sich nach 6o Minuten schon über 95 % des eingesetzten V_2O_3 umgesetzt, bei 18o°C war nach 3o Minuten im Schiffchen kein V_2O_3 mehr vorhanden. Vanadin(III)-chlorid entstand nur in geringer Menge, als Hauptprodukte traten VCl_4 und $VOCl_3$ auf. Außerdem hatte sich bei diesen Versuchen im Destillierkolben reichlich S_2Cl_2 angesammelt, wie an der orange- bis braunroten Farbe der Lösung und an der Ausscheidung von kolloidem Schwefel nach Zugabe von Wasser zu erkennen war. Dieser Reaktionsverlauf bei der Chlorierung mit gasförmigem $SOCl_2$ ist zunächst insofern überraschend, als HECHT, JANDER und SCHLAPMANN [36] aus V_2O_3 und $SOCl_2$ im Bombenrohr bei 2oo°C - also einer sogar noch höheren Temperatur - VCl_3 in 8o%iger Ausbeute neben nur geringen Mengen VCl_4, $VOCl_3$ und S_2Cl_2 erhalten haben.

Der verschiedenartige Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von V_2O_3 einmal mit flüssigem $SOCl_2$ im Bombenrohr und zum anderen beim Ueberleiten von gasförmigem $SOCl_2$ kann wohl nur auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Im Bombenrohr unter hohem Druck wird der thermische Zerfall von $SOCl_2$ nach

$$4\ SOCl_2 \rightleftharpoons 2\ SO_2 + S_2Cl_2 + 3\ Cl_2 ,$$

der mit einer beträchtlichen Volumenzunahme verbunden ist, in sehr viel geringerem Umfang eintreten als in der Gasphase unter Atmosphärendruck, wobei im letzteren Fall noch hinzukommt, daß sich kein Gleichgewicht einstellen kann, weil die gasförmigen Zerfallsprodukte SO_2 und Cl_2 aus der Apparatur entweichen können.

Die bevorzugte Bildung von $VOCl_3$ und VCl_4 bei der Einwirkung von gasförmigem $SOCl_2$ auf V_2O_3 kann darauf zurückgeführt werden, daß das beim Zerfall von $SOCl_2$ entstehende reaktionsfähige Chlor und bzw. oder das Dischwefeldichlorid schon bei niedrigerer Temperatur mit V_2O_3 reagiert nach :

$$2\ V_2O_3 + S_2Cl_2 + 5\ Cl_2 \longrightarrow 4\ VOCl_3 + SO_2 + S$$

Wenn auch die Frage nach dem Reaktionsmechanismus noch offen bleiben muß, so ist doch die bedeutend größere Reaktionsfähigkeit von V_2O_3 gegenüber gasförmigem $SOCl_2$ im Vergleich zu der von VO_2 bei gleicher Temperatur auffallend.

614 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VO :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel	
1oo	6o	5oo	VO	–	
15o	6o	439	VO	VCl_4,	$VOCl_3$
18o	6o	288	VO	"	"
2oo	6o	197	VO	"	"
3oo	6o	12	S	"	"

Beginn der Reaktion : 15o°C

Während V_2O_5, VO_2 und V_2O_3 schon bei 1oo°C mit $SOCl_2$ reagieren, setzt hier die Reaktion erst bei etwa 15o°C ein. Bemerkenswert ist, daß bis 3oo°C niemals die Bildung von VCl_3 beobachtet wurde. Offensichtlich führt die Reaktion sofort zu den höheren Chloriden :

$$3\ VO + 7\ SOCl_2 \longrightarrow 3\ VCl_4 + S_2Cl_2 + 5\ SO_2$$

$$2\ VO + 4\ SOCl_2 \longrightarrow 2\ VOCl_3 + S_2Cl_2 + 2\ SO_2$$

615 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VC :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel	
15o	6o	499	VC		
25o	6o	489	VC, C	VCl_4,	$VOCl_3$
35o	6o	2o4	VC, C	"	"

Beginn der Reaktion : 24o°C

Vanadincarbid ist noch reaktionsträger als VO. Die erste Umsetzung wurde bei Temperatursteigerung auf ca. 24o°C beobachtet. Als Rückstand im Schiffchen fand sich bis 35o°C neben noch nicht umgesetztem VC elementarer Kohlenstoff. Es ist noch zu erwähnen, daß neben größeren Mengen VCl_4 und wenig $VOCl_3$ im Chlorierungsmittel an den kälteren Stellen des Reaktionsrohres ein violetter Belag sich absetzte, der nach dem Debyeogramm aus VCl_3 bestand.

616 Einwirkung von $SOCl_2$ auf VN :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel
2oo	6o	5oo	VN	-
25o	6o	457	VN	VCl_4, $VOCl_3$
35o	6o	146	VN	" "

Beginn der Reaktion : 21o°C

Ebenso wie VC reagiert auch VN, wobei überwiegend VCl_4 entsteht. Eine Bildung von VCl_3 wurde nicht beobachtet.

62 Chlorierungsversuche mit Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 :

621 Einwirkung von CCl_4 auf die Vanadinoxide V_2O_5, VO_2 und V_2O_3.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt :

Ausgangs-verbindung	Beginn der Reaktion	Rückstand	flüchtige Reaktionsprodukte
V_2O_5	24o°C	V_2O_5	$VOCl_3$
VO_2	28o°C	VO_2, VCl_3	VCl_4, $VOCl_3$
V_2O_3	38o°C	V_2O_3, VCl_3, C	VCl_4, $VOCl_3$

Tetrachlorkohlenstoff wirkt auf Vanadinverbindungen erst bei wesentlich höheren Temperaturen chlorierend als $SOCl_2$.

V_2O_5 liefert als einziges Reaktionsprodukt $VOCl_3$. Die Oxydationsstufe des Vanadins bleibt hier also ebenso wie bei der Chlorierung mit $SOCl_2$ erhalten :

$$V_2O_5 + 3\ CCl_4 \longrightarrow 2\ VOCl_3 + 3\ COCl_2$$

Auch VO_2 verhält sich gegenüber CCl_4 genauso wie gegenüber $SOCl_2$, nur daß die Reaktion höhere Temperaturen verlangt. Da beide Chlorierungsmittel neben VCl_4 auch VCl_3 und $VOCl_3$ liefern, kann die Entstehung der beiden letzteren Verbindungen nicht auf Nebenreaktionen mit Zerfallsprodukten des Chlorierungsmittels allein zurückgeführt werden, denn diese sind in beiden Fällen ganz verschieden. Dies deutet, wie schon unter 612 erwähnt wurde, darauf hin, daß VO_2 zu einem Teil wenigstens unter Disproportionierung reagiert :

$$VO_2 + 2\ CCl_4 \longrightarrow VCl_4 + 2\ COCl_2$$

$$2\ VO_2 + 3\ CCl_4 \longrightarrow VOCl_3 + VCl_3 + 3\ COCl_2$$

Doch gelang es auch hier nicht, das im Schiffchen entstandene VCl_3 frei von VO_2 zu erhalten.

Während V_2O_3 mit $SOCl_2$ sehr viel schneller reagiert als VO_2, erfordert die Umsetzung mit CCl_4 beträchtlich höhere Temperaturen als die Chlorierung von VO_2. Bemerkenswert ist die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff auf dem Vanadin(III)-chlorid im Schiffchen. Der Tetrachlorkohlenstoff wirkt bei Temperaturen von ca. 4oo°C auf V_2O_3 also auch oxydierend.

622 Einwirkung von CCl_4 auf VO :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel
3oo	6o	5oo	VO	-
38o	6o	393	VO, C	VCl_4, $VOCl_3$

Beginn der Reaktion : 37o°C

Auch VO wirkt auf CCl_4 oberhalb 37o°C reduzierend unter Abscheidung von Kohlenstoff. Als Chlorierungsprodukt wird überwiegend VCl_4 neben kleineren Mengen $VOCl_3$ gebildet.

623 Einwirkung von CCl_4 auf VC :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel
4oo	6o	5oo	VC	-
45o	6o	455	VC, C	VCl_4

Beginn der Reaktion : 41o°C

624 Einwirkung von CCl_4 auf VN :

Reaktions-temperatur in °C	dauer in min	Rückstand Gewicht in mg	Art	Reaktionsprodukt im Chlorierungsmittel
45o	6o	499	VN	-
5oo	6o	429	VN, C	VCl_4

Beginn der Reaktion : 49o°C

Die Reaktionen von VC und VN mit CCl_4 bringen nichts wesentlich Neues. VN ist bis etwa 48o°C gegen CCl_4 resistent, während mit $SOCl_2$ schon bei 21o°C die Reaktion einsetzt. Beide Vanadinverbindungen, VC und VN , liefern als einziges Chlorierungsprodukt VCl_4 , wobei der Tetrachlorkohlenstoff wieder teilweise bis zum elementaren Kohlenstoff reduziert wird. Außerdem wird Hexachloräthan gebildet, was auf einen Zerfall von CCl_4 nach

$$2\ CCl_4 \rightleftharpoons Cl_2 + C_2Cl_6$$

hindeutet. Für die Reaktionen von VC und VN mit CCl_4 können daraus folgende Gleichungen abgeleitet werden :

$$VC + 4\ CCl_4 \longrightarrow VCl_4 + 2\ C_2Cl_6 + C$$

$$VC + CCl_4 \longrightarrow VCl_4 + 2\ C$$

bzw.

$$VN + 4\ CCl_4 \longrightarrow VCl_4 + 2\ C_2Cl_6 + 1/2\ N_2$$

$$VN + CCl_4 \longrightarrow VCl_4 + C + 1/2\ N_2$$

Eine Disproportionierung von VCl_4 tritt hier selbst bei Temperaturen von 5oo°C nicht ein.

7 Zusammenfassung

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß Thionylchlorid als Chlorierungsmittel sehr viel reaktionsfähiger ist als Tetrachlorkohlenstoff. Ordnet man die untersuchten Vanadinverbindungen in eine Reihe nach abnehmender Reaktionsfähigkeit gegenüber den beiden Chlorierungsmitteln, wobei als Maßstab im wesentlichen die Temperatur des ersten Reaktionsbeginnes dienen soll, so ergibt sich eine verschiedene Reihenfolge :

Für die Chlorierung

mit $SOCl_2$ gilt die Reihenfolge

	V_2O_5	V_2O_3	VO_2	VO	VN	VC
Reaktionsbeginn :	76°C	1oo°C	1oo°C	15o°C	21o°C	24o°C

mit CCl_4 gilt die Reihenfolge

	V_2O_5	VO_2	VO	V_2O_3	VC	VN
Reaktionsbeginn :	24o°C	28o°C	37o°C	38o°C	41o°C	49o°C

Mit Ausnahme von V_2O_5 , das nur ein einziges Chlorierungsprodukt, nämlich $VOCl_3$ liefert, reagieren die anderen Oxide, VO_2 , V_2O_3 und VO sowohl mit $SOCl_2$ als auch mit CCl_4 nicht einheitlich, so daß es unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen nicht gelingt, reines VCl_3 oder VCl_4 in guter Ausbeute darzustellen. Das Auftreten mehrerer Vanadinhalogenide nebeneinander hängt bei der Chlorierung mit $SOCl_2$ wahrscheinlich damit zusammen, daß die beim thermischen Zerfall von

$SOCl_2$ auftretenden Produkte in das Reaktionsgeschehen eingreifen, und daß weiterhin $SOCl_2$ sowohl oxydierend als auch reduzierend wirken kann. Im Falle der Chlorierung mit CCl_4, die bei wesentlich höherer Temperatur abläuft, spielt vielleicht auch der Zerfall des entstandenen $COCl_2$ in CO und Cl_2 für die Bildung der höheren Vanadinchloride eine Rolle.

Die eingangs gestellte Frage, ob man aus den Reaktionsprodukten der Chlorierung von Vanadinverbindungen eindeutige Rückschlüsse auf das Vorliegen bestimmter Verbindungen ziehen kann, ist nur mit starken Einschränkungen zu beantworten. Leicht ist V_2O_5, wenn es allein vorliegt, an der niedrigen Reaktionstemperatur und der ausschließlichen Bildung von $VOCl_3$ zu erkennen. Zwischen VO_2, V_2O_3 und VO ist bei der Umsetzung mit $SOCl_2$ nicht zu unterscheiden. Das Vorhandensein von VC und VN würde sich durch die hohe Reaktionstemperatur zu erkennen geben.
Besser geeignet zur Unterscheidung zwischen den Ausgangsverbindungen ist CCl_4 als Chlorierungsmittel, weil hier die Temperaturen des Reaktionsbeginns für die einzelnen Verbindungen weiter auseinander liegen. So sollte es z.B. durchaus möglich sein, zu entscheiden, ob VO_2 oder V_2O_3 vorliegt.

B. UMSETZUNG VON VANADINMONOXID MIT MANGAN(II)—OXID UND MAGNESIUMOXID

1 Einleitung

Das im Zusammenhang mit den Chlorierungsversuchen an Vanadinoxiden dargestellte VO, das bisher auf seine chemischen Umsetzungen noch wenig untersucht ist, regte zu Versuchen an, ob dieses Oxid mit anderen Metalloxiden MeO reagiert. Als Reaktionspartner wurden MnO und MgO gewählt, weil diese beiden Oxide nur sehr schwer zu reduzieren sind und wie VO im NaCl-Gitter kristallisieren. Allerdings besteht hinsichtlich der Bindungsverhältnisse zwischen VO einerseits und MgO und MnO andererseits ein grundlegender Unterschied : VO besitzt metallischen Charakter, wie aus der Leitfähigkeit und dem Auftreten eines breiten Homogenitätsbereichs hervorgeht, die beiden anderen Oxide sind ionogene Verbindungen, die keine Leitfähigkeit zeigen und stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Uebersicht über einige Eigenschaften der 3 Oxide :

	MgO	MnO	VO
Farbe	weiß	hellgrün	grau metallisch glänzend
Dichte (pyk.) in g/cm^3	3,65	5,45	5,76
Gitterkonstante a in Å	4,211	4,43	4,o85
Löslichkeit in verd. HCl	löslich	löslich	schwer löslich
elektrische Leitfähigkeit	Nichtleiter	Nichtleiter	oberhalb 114°K metallische Leitfähigkeit [38]

Bevor die Umsetzungen von VO mit MnO bzw. MgO besprochen werden, muß kurz auf die Phasenverhältnisse im System Vanadin-Sauerstoff eingegangen werden. Aus den Untersuchungen mehrerer Autoren folgt, daß im Gebiet zwischen V und $VO_{1,2o}$ vier Phasen auftreten :

1) Die Vanadinphase : Das raumzentrierte Gitter des Vanadins kann bis zur Zusammensetzung $VO_{0,033}$ Sauerstoff aufnehmen.

2) Die tetragonale "V_4O"-Phase : Sie reicht nach SEYBOLD und SUMSION[39] von $VO_{0,17}$ - $VO_{0,28}$. Diese Angaben wurden sowohl von SCHÖNBERG [40] als auch durch ROSTOKER und YAMAMOTO[41] bestätigt. Auch KLEMM und GRIMM[42] haben diese Phase erkannt, jedoch als tetragonale Deformation des Vanadingitters beschrieben.

3) Die monokline "V_2O"-Phase : Nach WESTMAN [43] hat diese Phase einen verhältnismäßig engen Homogenitätsbereich : $VO_{0,45}$ - $VO_{0,54}$.

4) Die kubische "VO"-Phase : Ihr Homogenitätsbereich erstreckt sich nach WESTMAN und NORDMARK [44] von $VO_{0,89}$ - $VO_{1,20}$. SCHÖNBERG [40] und ANDERSON [45] geben die untere Phasengrenze mit $VO_{0,80}$ an . Der Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der VO-Phase ist Abb. 15 zu entnehmen.

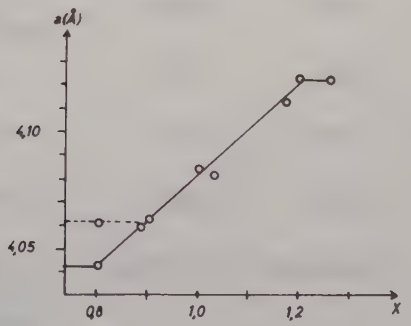


Abb. 15 : Gitterkonstante von VO_x (800°C)
Untere Phasengrenze nach WESTMAN $VO_{0,89}$ ---
Untere Phasengrenze nach SCHÖNBERG und ANDERSON $VO_{0,80}$ ——

2 Allgemeiner Teil

21 Herstellung der Ausgangsverbindungen:

211 Mangan(II)-oxid, MnO :[46] $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ p.a. (RIEDEL 31422) wurde in Wasser gelöst und mit silikatfreiem Ammoniak gefällt. Der mehrmals gewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen bei 1 ooo°C geglüht und das feinpulverisierte Oxid anschließend 6 Stunden bei 9oo°C mit reinem H_2 behandelt, wobei MnO als hellgrünes Pulver anfiel.

212 Magnesiumoxid, MgO : Für die Versuche wurde ein käufliches Präparat p.a. (RIEDEL 31417) verwendet. Zur Beseitigung von $MgCO_3$- und Feuchtigkeitsspuren wurde die Substanz 1 Stunde bei 85o°C geglüht und anschließend im Exsikkator abgekühlt.

213 Vanadinoxid, $VO_{1,o}$: Wie im vorangegangenen Kapitel näher beschrieben, wurde VO durch Erhitzen von V_2O_3 und Vanadinpulver (99,7 %, GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROMETALLURGIE, Düsseldorf) unter Argon bei 145o - 16oo°C hergestellt.
Für die folgenden Versuche wurde ein Präparat der Zusammensetzung $VO_{1,o2}$ verwendet.

22 Herstellung der Reaktionsprodukte :

Berechnete Mengen von $VO_{1,o2}$ und MnO bzw. $VO_{1,o2}$ und MgO wurden gut miteinander gemischt und in evakuierten Quarzampullen 4o - 6o Stunden bei 1 ooo - 1 o4o°C getempert. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Zählrohraufnahme des Reaktionsproduktes keine Aenderungen der Interferenzen zeigte. Der Oxydationsgrad sowohl des eingesetzten VO als auch der des Reaktionsproduktes wurde regelmäßig bestimmt.

Nur solche Präparate, bei denen der Oxydationsgrad praktisch konstant geblieben war, wurden miteinander verglichen.

23 Bestimmung des Oxydationsgrades :

Der Oxydationsgrad des Vanadins sowohl im Ausgangsprodukt VO_x als auch im Reaktionsprodukt $MeO + VO_x$ wurde nach einer von J. STADLER [47] ausgearbeiteten Methode bestimmt. Dazu wird das Vanadin in der Probe mit einer eingestellten Ce^{4+}-Lösung bis zu V^{5+} oxydiert. Der Endpunkt läßt sich potentiometrisch gut erkennen. Aus folgender Gleichung erhält man dann den Sauerstoffgehalt von VO_x und damit den Oxydationsgrad :

$$x = \frac{1o \cdot e \cdot n_Me \cdot v}{O \cdot v + 1o \cdot 2 \cdot e}$$

e = Einwaage MeO_x
n = durch Oxydation erreichte Oxydationsstufe des Me
Me = Atomgewicht des Metalls
v = Verbrauch an o,1 N Oxydationsmittellösung
O = Atomgewicht des Sauerstoffs

24 Auswertung der Zählrohraufnahmen :

241 System MnO - VO

Im ersten Ansatz wurde das Verhältnis

I MnO : VO = 1 :2

gewählt. Auf der Zählrohraufnahme des Reaktionsproduktes waren neben einer größeren Anzahl neuer Interferenzen noch die Interferenzen von MnO, nicht aber die des eingesetzten $VO_{1,o2}$ zu erkennen.

Um das im ersten Ansatz nicht umgesetzte MnO zur Reaktion zu bringen, wurden einige weitere Präparate aus MnO - VO - Gemengen mit höherem VO - Anteil hergestellt , und zwar :

II	MnO : VO = 1 : 4
III	MnO : VO = 1 : 5
IV	MnO : VO = 1 : 6
V	MnO : VO = 1 : 9

Schon das Reaktionsprodukt II enthielt kein freies MnO mehr .

Die Zählrohraufnahmen der Präparate I - V waren untereinander sehr ähnlich. Die meisten Interferenzen traten auf allen 5 Aufnahmen in unveränderter Lage auf, nur die Intensitäten einiger Linien änderten sich mit steigendem Vanadingehalt. Außerdem traten, wie schon erwähnt, bei I noch die MnO-Linien auf. Es mußten also in den Reaktionsprodukten 2 oder mehrere Phasen vorhanden sein.

Eine größere Anzahl von Linien der Präparate I - V ließ sich kubisch mit $a = 8,49_0$ Å indizieren. Die Vermutung, daß diese Interferenzen dem Mangan(II)-vanadin(III)-spinell, MnV_2O_4 , zuzuordnen seien, konnte durch Vergleich mit der Aufnahme des aus $MnO + V_2O_3$ hergestellten Spinells bestätigt werden. In der Literatur findet sich für die Gitterkonstante des Spinells der Wert $a = 8,53$ Å [48].

Wenn sich bei allen Ansätzen aus MnO und VO der Vanadin(III)-spinell bildet und ferner der Oxydationsgrad vor und nach der Reaktion gleich ist, muß das eingesetzte VO unter Disproportionierung reagiert haben. Vanadinmetall konnte in keinem der Präparate röntgenographisch nachgewiesen werden.

Im Präparat I stimmten die weder dem Spinell noch dem Mangan(II)-oxid zuzuordnenden Interferenzen in ihrer Lage mit den Linien der V_2O - Phase überein. Die von WESTMAN für ein Präparat der Zusammensetzung $VO_{0,53}$ - also ein Präparat an der oberen Phasengrenze

der V_2O -Phase - angegebenen $\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ -Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt. Die Linien dieser Phase waren auch in den Präparaten II, III und IV vorhanden, im Präparat V fehlten sie dagegen. Die restlichen Interferenzen der Präparate II - V ließen sich kubisch mit a = 4,o43 Å indizieren. Dieser Wert entspricht genau der Gitterkonstante der unteren Phasengrenze der VO-Phase, die nach SCHÖNBERG und ANDERSON [4o) 45)] bei $VO_{o,8o}$ liegt (siehe dazu Abbildung 15) . Aus den Tabellen 18 und 19 ist die Zuordnung der Interferenzen für die Präparate III und V zu ersehen.

Tabelle 17 : Guinier-Pulver-Aufnahme von $VO_{o,53}$ nach S. WESTMAN [43)]

Intensität	h	k	l	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ beob.
ss	$\bar{1}$	o	2	1o,1
m	$\bar{5}$	o	5	114,6
st	5	o	5 / o55	116,1
sss	$\bar{2}$	o	8	129,2
sst	5	5	o	138,6
s	$\bar{1}$	3	8	146,4
s	7	o	4	165,6
ss	8	o	2	183,5
s	o	o	1o	185,7
sss	4	1	1o	233,7
s	1o	o	o	275,6
ss	o	1o	o	278,5

Ueber die Reaktionen zwischen VO und MnO läßt sich zusammenfassend folgendes sagen :

In dem hier untersuchten Bereich von 1 MnO : 2 VO bis 1 MnO : 9 VO bildet sich stets als einzige Verbindung zwischen Mangan und Vanadin

der Mangan(II)-vanadin(III)-spinell. Der zur Bildung des dreiwertigen Vanadins erforderliche Sauerstoff wird von überschüssigem $VO_{1,02}$ geliefert, das bis zur Zusammensetzung der unteren Phasengrenze $VO_{0,80}$ abgebaut werden kann. Bei nicht hinreichender Menge von $VO_{1,02}$ wird ein Teil davon weiter zur V_2O -Phase abgebaut. Die folgenden Gleichungen dürften die Umsetzungen im Idealfall für verschiedene MnO : $VO_{1,02}$ -Verhältnisse wiedergeben. Es wurde dabei angenommen, daß in Gegenwart von $VO_{0,80}$ die Zusammensetzung der V_2O -Phase an der oberen Phasengrenze bei $VO_{0,53}$ liegt :

V $\quad MnO + 9\ VO_{1,02} \longrightarrow MnV_2O_4 + 7\ VO_{0,883}$

Entsprechend dieser Formulierung traten im Diagramm des Präparates V keine Linien der V_2O -Phase auf.

IV $\quad MnO + 6\ VO_{1,02} \longrightarrow MnV_2O_4 + 3,70\ VO_{0,80} + 0,30\ VO_{0,53}$

III $\quad MnO + 5\ VO_{1,02} \longrightarrow MnV_2O_4 + 1,89\ VO_{0,80} + 1,11\ VO_{0,53}$

II $\quad MnO + 4\ VO_{1,02} \longrightarrow MnV_2O_4 + 0,07\ VO_{0,80} + 1,93\ VO_{0,53}$

I $\quad MnO + 2\ VO_{1,02} \longrightarrow 0,505\ MnV_2O_4 + 0,495\ MnO + 0,99\ VO_{0,53}$

Im Diagramm des Präparates II waren die Linien der VO-Phase nur noch ganz schwach zu erkennen, in I fehlten sie.

Die Tendenz zur Bildung des anscheinend thermodynamisch besonders stabilen Vanadin(III)-spinells geht, wie die Auswertung des Diagramms I eindeutig zeigt, unter den angewendeten Reaktionsbedingungen (1050°C) nicht so weit, daß ein Teil des VO bis zu V_4O oder gar bis zum Metall reduziert wird.

Tabelle 18 : Zählrohraufnahme $MnO + 5\ VO_{1,02}$

($Cu_{K\alpha}$ - Strahlung)

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gefunden	berechnet	zugeordnet MnV_2O_4	$VO_{0,80}$	$VO_{0,53}$
st	14,89	66,0	66,0	2 2 0		
ss	15,78	73,9	73,9	3 1 1 ß		
sst	17,54	90,8	90,7	3 1 1		
s	18,33	98,9	98,9	2 2 2		
ss	19,29	109,1	109,1		1 1 1	
ss	19,75	114, 2	114,6			$\bar{5}$ 0 5
m	19,90	115, 9	116,0			505 / 055
ss	20,93	127, 6	129,4			$\bar{2}$ 0 8 ?
m	21,29	131, 9	131,9	4 0 0		
m	21,85	138, 5	138,5			5 5 0
ss	22,42	145, 4	145,5		2 0 0	
ss	24,05	166, 1	165,6			7 0 4
ss	25,18	181, 0	181,5	3 3 3 ß		
ss	25,39	183,9	183, 3			8 0 2
ss	25,53	185,7	185,7			0 0 10
m	26,40	197,7	197,7	4 2 2		
ss	27,59	214,5	215,1	4 4 0 ß		
st	28,15	222,6	222,6	3 3 3		
st	30,89	263,5	263,8	4 4 0		
ss	31,70	276,1	275,6			10 0 0
ss	31,84	278,3	278,5			0 10 0
ss	32,45	287,9	288,5	5 3 1		
ss	32,65	291,1	291,0		2 2 0	

Tabelle 19 : Zählrohraufnahme $MnO + 9\ VO_{1,o2}$

($Cu_{K\alpha}$ - Strahlung)

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gefunden	berechnet	zugeordnet MnV_2O_4	$VO_{o,8o}$
st	14,9o	66,1	66,o	2 2 o	
ss	15,82	74,3	73,9	3 1 1 ß	
sst	17,55	9o,9	9o,7	3 1 1	
s	18,35	99,1	98,9	2 2 2	
st	19,3o	1o9,2	1o9,1		1 1 1
m	21,33	132,3	131,9	4 o o	
sst	22,42	145,4	145,5		2 o o
s	26,45	198,4	197,7	4 2 2	
m	28,16	222,7	222,6	3 3 3	
st	3o,93	264,2	263,8	4 4 o	
m	32,66	291,3	291,o		2 2 o

242 System MgO - VO :

Ueber die Reaktion zwischen VO und MgO liegt aus jüngster Zeit eine kurze Notiz von REUTER [49] vor. Danach reagieren die beiden Oxide unterhalb 1o5o°C unter Bildung von MgV_2O_4 und Vanadin. Oberhalb 1o5o°C soll in einer Sekundärreaktion MgO durch das Vanadinmetall zu Magnesium reduziert und das Vanadin zu $VO_{1,2}$ oxydiert werden. Leider enthält die Notiz keine näheren Angaben über die Reaktionsbedingungen und die stöchiometrischen Verhältnisse.

Die hier durchgeführten Versuche, die ohne Kenntnis der von REUTER erzielten Ergebnisse begonnen wurden, beschränkten sich auf 3 Ansätze :

VI	MgO : VO = 1 : 1
VII	MgO : VO = 1 : 5
VIII	MgO : VO = 1 : 9

Als "VO" wurde, wie für die Versuche mit MnO, ein Präparat $VO_{1,o2}$ eingesetzt. Für die Herstellung der Oxidgemische und ihre Umsetzung gelten im übrigen die unter 22 S. 117 gemachten Angaben.

Das sowohl bei 1o5o°C als auch bei 118o°C getemperte Produkt VI bestand, wie die Auswertung der Zählrohraufnahme ergab, nur aus dem Magnesium-vanadin(III)-spinell, nicht umgesetzten MgO und $VO_{o,53}$ (siehe Tab. 2o). Dieses Ergebnis entspricht genau dem Befund im System MnO - VO, widerspricht aber den Angaben von REUTER [49]. Auch bei den Präparaten VII und VIII wurde weder Vanadin- noch Magnesiummetall gefunden. Das Präparat VII enthielt neben MgV_2O_4 noch $VO_{o,8o}$ und $VO_{o,53}$ (siehe dazu die Auswertung der Aufnahme in Tabelle 21) . Diese Umsetzung läßt sich in Analogie zu der Reaktion unter III auf S. 121 durch die Gleichung

VII $\quad MgO + 5\ VO_{1,o2} \longrightarrow MgV_2O_4 + 1,89\ VO_{o,8o} + 1,11\ VO_{o,53}$

wiedergeben.

Tabelle 2o : Zählrohraufnahme MgO + 1 $VO_{1,o2}$

($Cu_{K\alpha}$ - Strahlung)

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gefunden	berechnet	zugeordnet MgV_2O_4	$VO_{o,53}$	MgO
m	15,o8	67,7	67,7	2 2 o		
ss	16,oo	76,o	75,9	3 1 1 ß		
st	17,77	93,1	93,1	3 1 1		
m	18,52	1oo,9	1oo,6			1 1 1
s	18,58	1o1,5	1o1,5	2 2 2		
s	19,35	1o9,8	1o9,4			2 o o ß
s	19,79	114,6	114,6		$\bar{5}$ o 5	
m	2o,oo	117,o	116,o		o55/5o5	
ss	2o,83	126,5	129,4		$\bar{2}$ o 8 ?	
sst	21,52	134,5	134,2			2 o o
st	21,54	134,8	135,3	4 o o		
s	21,83	138,4	138,5		5 5 o	
s	23,62	16o,6	16o,7	3 3 1		
ss	25,52	185,6	185,7		o o 1o	
s	26,75	2o2,6	2o3,o	4 2 2		
ss	27,94	219,6	22o,6	4 4 o ß		
m	28,52	228,o	228,4	3 3 3		
st	31,23	268,9	268,1			2 2 o
st	31,3o	269,9	27o,6	4 4 o		
s	32,89	294,8	296,o	531		

Tabelle 21 : Zählrohraufnahme MgO + 5 $VO_{1,02}$

($Cu_{K\alpha}$ - Strahlung)

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ berechnet	zugeordnet MgV_2O_4	zugeordnet $VO_{0,80}$	zugeordnet $VO_{0,53}$
m	15,08	67,7	67,7	2 2 0		
ss	15,99	75,9	75,9	3 1 1 ß		
sst	17,77	93,1	93,1	3 1 1		
s	18,58	101,5	101,5	2 2 2		
m	19,34	109,6	109,1		1 1 1	
s	19,79	114,6	114,6			$\bar{5}$ 0 5
m	19,88	115,7	116,0			505/055
s	20,90	127,3	129,4			$\bar{2}$ 0 8 ?
st	21,58	135,3	135,3	4 0 0		
m	21,84	138,4	138,5			5 5 0
m	22,48	146,2	145,5		2 0 0	
s	23,62	160,6	160,7	3 3 1		
ss	24,04	165,9	165,6			7 0 4
ss	25,34	183,2	183,3			8 0 2
ss	25,54	185,9	185,7			0 0 10
s	26,75	202,6	203,0	4 2 2		
ss	28,02	220,7	220,6	4 4 0 ß		
st	28,52	228,0	228,4	3 3 3		
st	31,30	269,9	270,6	4 4 0		
ss	31,69	276,0	275,6			10 0 0
m	32,70	291,9	291,0		2 2 0	
s	32,94	295,6	296,0	5 3 1		

Das Präparat VIII (MgO : VO = 1 : 9) unterschied sich dagegen von dem entsprechenden Präparat des Systems MnO - VO. Das zweimal 24 Stunden bei 1o2o°C getemperte Gemisch zeigte im Röntgendiagramm neben den Interferenzen des Spinells und der VO-Phase auch solche der V_2O-Phase. Die Verschiebung der VO-Interferenzen nach größeren ϑ -Werten war dafür aber, wenn man sie mit denen des eingesetzten VO verglich, im Präparat MgO : VO = 1 : 9 wesentlich geringer als im Präparat MnO : VO = 1 : 9 :

	eingesetztes $VO_{1,o2}$	nicht umgesetztes VO_x	
		in MgO : VO= 1 : 9	in MnO : VO= 1 : 9
h k l	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$
1 1 1	1o6,8	1o8,4	1o9,2
2 o o	142,3	144,5	145,4
2 2 o	284,5	288,2	291,3
a =	4,o9 Å	4,o6 Å	4,o4 Å

Aus den gefundenen Werten berechnet sich nach Abb. 15 eine Zusammensetzung $VO_{o,9o}$. Offenbar hat hier das eingesetzte $VO_{1,o2}$ nicht einheitlich reagiert. Ein Teil wurde bis zu $VO_{o,53}$ reduziert, ein anderer Teil gab nur bis zur Zusammensetzung $VO_{o,9o}$ Sauerstoff ab. Auch durch weiteres Tempern bei 1o5o°C während 48 Stunden konnte noch keine Umsetzung der beiden Oxide $VO_{o,53}$ und $VO_{o,9o}$ zu einem einheitlichen Oxid erreicht werden. Wahrscheinlich erschwert der im Reaktionsgemisch enthaltene Spinell eine Homogenisierung.

Im Hinblick auf die von REUTER [49] angegebenen Sekundärreaktionen bei der Umsetzung von MgO mit VO wurde in einem Modellversuch das Verhalten von Vanadinmetall gegenüber MgO untersucht. In einer evakuierten Quarzampulle mit Korundeinsatz wurde ein Gemisch aus beiden Stoffen 8 Stunden auf 1o5o°C erhitzt. Dabei war die Ampulle im Tiegel-

ofen waagrecht gelagert, so daß ein nennenswertes Temperaturgefälle nicht vorhanden war. An der Ampulle war nach der Reaktion stellenweise nur ein schwacher weißer Beschlag zu beobachten.

Das Röntgendiagramm des Reaktionsprodukts enthielt nur die Interferenzen des MgO, sowie die des V-Metalls, die allerdings ein wenig nach kleineren ϑ-Werten verschoben waren, was auf eine Aufweitung des raumzentrierten V-Gitters hindeuten könnte. Allerdings kann dann der Sauerstoffgehalt höchstens 3,2 % (das ist die obere Phasengrenze der Vanadinphase, $VO_{0,033}$) betragen. Magnesiummetall konnte nicht nachgewiesen werden.

Gegen eine Reduktion des MgO durch Vanadin spricht vor allem aber die thermodynamische Rechnung. In einem abgeschlossenen System liegt nach

$$MgO + V \rightleftharpoons VO + Mg$$

$$\Delta G_{298} = -136 \qquad = -91 \text{ kcal/Mol}$$

$$\vartheta\ \Delta G = \quad -45 \text{ kcal/Mol}$$

das Gleichgewicht dieser Reaktion eindeutig auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Die Verwendung der ΔG-Werte für 298°K zur Berechnung dieser Umsetzung ist insofern gerechtfertigt, als es sich bei beiden Oxiden um Festkörper handelt, die außerdem im gleichen Gitter kristallisieren.

Eine Reduktion von MgO durch Vanadin ist jedoch dann denkbar, wenn Magnesium, dessen Dampfdruck [50] bei 1050°C etwa 400 mm beträgt, durch kontinuierliches Absaugen oder über ein Temperaturgefälle aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

25 Zusammenfassung

VO bildet mit MnO bzw. MgO weder eine Verbindung mit Vanadin in der gleichen Oxydationsstufe noch Mischkristalle, wie auf Grund der gleichen Struktur und der fast gleich großen Gitterkonstanten zu erwarten wäre. Statt dessen reagiert es unter Disproportionierung zum Vanadin(III)-spinell und VO_x mit $x < 1,0$. Der Grund für das Ausbleiben einer Mischkristallreihe ist sicherlich darin zu sehen, daß VO metallischen Charakter besitzt, MnO und MgO aber reine Ionenverbindungen sind.

3 Experimenteller Teil

31 Herstellung der niederen Vanadinoxide

311 $VO_{1,oo}$:

$$V_2O_3 + V \longrightarrow 3\ VO_{1,o}$$

Es wurden eingewogen : 8,994 g V_2O_3
3,o56 g V

312 $VO_{o,53}$:

$$o,177\ V_2O_3 + o,647\ V \longrightarrow VO_{o,53}$$

Es wurden eingewogen : o,374 g V_2O_3
o,5o9 g V

32 Einstellung einer ungefähr o,1 N Cer(IV)-sulfatlösung[51)]

Jeweils 5,oo ml einer o,1 N Arsenitlösung (MERCK 9938) wurden mit 15 ml Salzsäure (D 1,19), 5 ml o,oo5 M Jodmonochloridlösung und 2 Tropfen o,o25 M Ferroinlösung versetzt. Nach dem Verdünnen auf etwa 1oo ml wurde bei Zimmertemperatur mit der einzustellenden Ce(IV)-sulfatlösung titriert, bis die rotbraune Färbung der Lösung auf Zusatz eines Tropfens Maßlösung eben noch zurückkehrt. Dann wurde auf 5o°C erwärmt und vorsichtig weitertitriert, bis die Indikatorfarbe innerhalb einer Minute nicht wieder erscheint.

vorgelegte o,1 N Arsenitlösung in ml	Verbrauch an Ce(IV)-Lösung in ml	Faktor der Ce(IV)-Lösung
5,oo	5,36	o,9328
5,oo	5,4o	o,9259
5,oo	5,38	o,9294
5,oo	5,38	o,9294

Die o,1 N Ce(IV)-sulfatlösung ist mit einem Faktor von o,9294 behaftet.

33 Oxydationsgradbestimmung

Zuerst wurde überschlagsmäßig errechnet, wieviel Milliliter der eingestellten Ce(IV)-lösung zu der eingewogenen Probe zugefügt werden müssen, damit das Vanadin bis zur Oxydationsstufe +5 aufoxydiert wird. Etwa Dreiviertel der berechneten Menge an Ce(IV)-lösung sowie 2 ml H_2SO_4 (D 1,84) und 1o ml Wasser wurden dann der eingewogenen Substanz hinzugefügt und diese unter ständigem Rühren in Lösung gebracht. Erst dann wurde weitertitriert. Der Endpunkt der Titration wurde potentiometrisch festgestellt. Die Oxydationsgradbestimmung mußte in einer CO_2-Atmosphäre durchgeführt werden.

Beispiel : Bestimmung des Sauerstoffgehalts des hergestellten VO

Es wurden 4o,14 mg VO eingewogen. Dazu wurden 15,oo ml der eingestellten Ce(IV)-lösung (f = o,9294) gegeben. Bis zum Endpunkt wurden weitere 4,oo ml der eingestellten Ce(IV)-lösung, also insgesamt 19,oo ml verbraucht. Das entspricht einem Verbrauch von 17,65 ml o,1 N Ce(IV)-sulfatlösung. Der Sauerstoffgehalt des Vanadinoxids ist dann

$$x = \frac{1o \cdot e \cdot n - Me \cdot v}{O \cdot v + 1o \cdot 2 \cdot e} = \frac{1o \cdot 4o,14 \cdot 5 - 5o,95 \cdot 17,65}{16 \cdot 17,65 + 1o \cdot 2 \cdot 4o,14} = 1,o2 .$$

Das Präparat hatte also die genaue Zusammensetzung $VO_{1,o2}$.

Tabelle 22 :

Bestimmung des Sauerstoffgehalts der hergestellten Vanadinoxide

Einwaage in mg	Verbrauch N/1o Ce^{4+} - Lösung in ml	gefundenes Verhältnis O : V	hergestellte Verbindung
44,2o	29,45	o,523 : 1	$VO_{o,52}$
43,27	29,oo	o,52o : 1	
4o,14	17,65	1,o2 : 1	$VO_{1,o2}$
38,o4	16,85	1,o1 : 1	
41,2o	18,oo	1,o29 : 1	

Tabelle 23 : Bestimmung des mittleren Sauerstoffgehaltes des Vanadins in den Reaktionsprodukten mit MnO und MgO

	gesamte Einwaage in mg	Anteil $VO_{1,02}$ in mg	Verbrauch N/1o Ce^{4+}-Lösung in ml	gefundenes Verhältnis O : V	gefundene Zusammensetzung des Reaktionsprodukts
	38,72	25,35	11,14	1,o23 : 1	MnO + 2 $VO_{1,02}$
	45,32	29,67	13,o8	1,o18 : 1	
I	48,31	38,21	16,78	1,o22 : 1	MnO + 4 $VO_{1,02}$
	52,11	41,23	18,2o	1,o16 : 1	
II	41,82	34,53	15,2o	1,o19 : 1	MnO + 5 $VO_{1,02}$
	41,7o	34,43	15,o5	1,o27 : 1	
IV	4o,51	34,45	15,14	1,o21 : 1	MnO + 6 $VO_{1,02}$
	48,99	41,66	18,24	1,o26 : 1	
V	42,o7	37,64	16,57	1,o19 : 1	MnO + 9 $VO_{1,02}$
	42,o9	37,65	16,57	1,o18 : 1	
II	43,7o	39,o2	17,17	1,o2o : 1	MgO + 5 $VO_{1,02}$
	44,28	39,54	17,4o	1,o2o : 1	
III	36,oo	33,7o	15,o4	1,oo4 : 1	MgO + 9 $VO_{1,01}$
	39,4o	36,9o	16,35	1,o14 : 1	

34 Röntgendiagramme System MnO – VO und MgO – VO

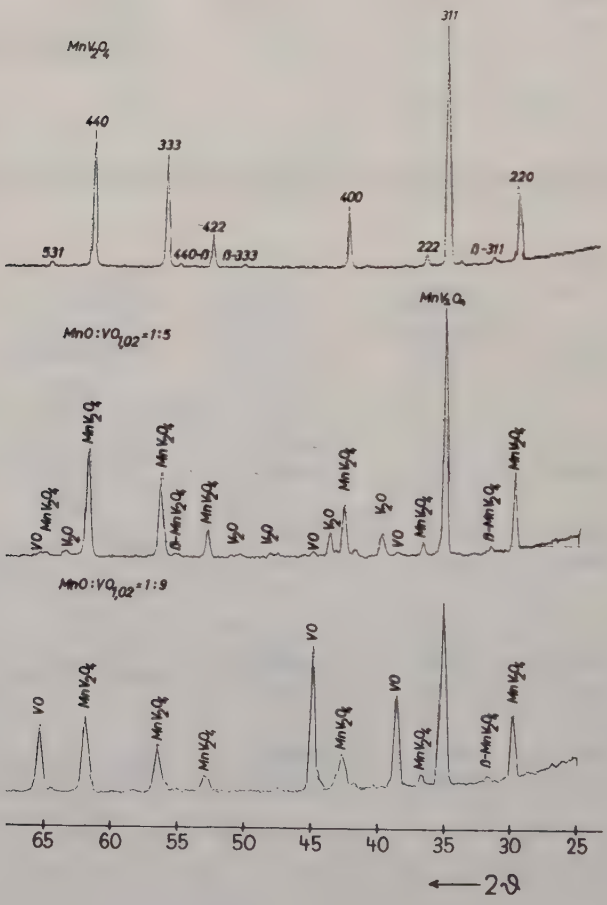


Abb. 16 : Röntgendiagramme System MnO - VO

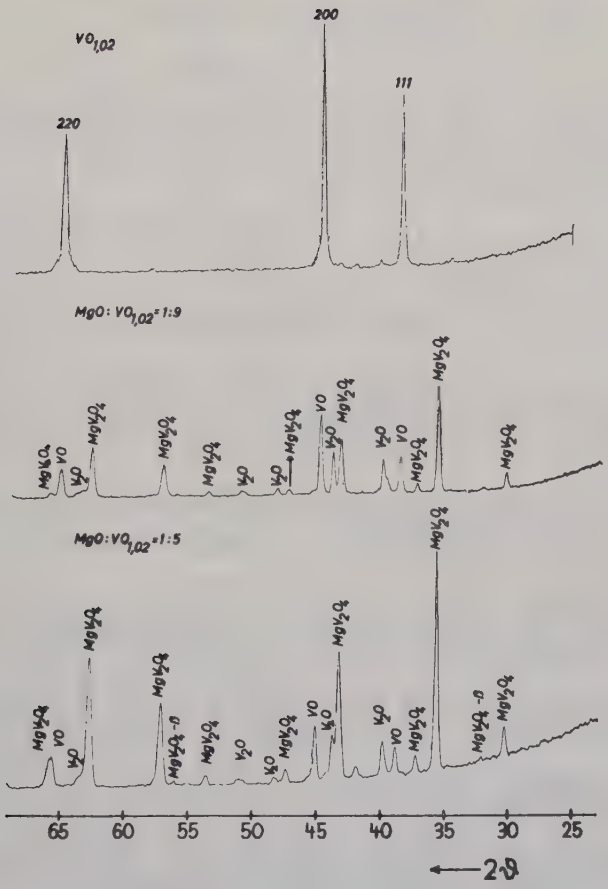


Abb. 17 : Röntgendiagramme System MgO – VO

Literaturverzeichnis

1) H.S. Booth, W. Krasny-Ergen u. R.E. Heath, J.Am.Chem.Soc. 68, 1968 (1946)

2) W. Ruff u. R. Keim, Z.anorg. u. allg. Chem. 2o1, 245 (1931)

3) A.D. Webb u. H.A. Young, J.Am.Chem.Soc. 72, 3356 (195o)

4) J.J. Katz u. E. Rabinowitsch, Chemistry of Uran, Division VIII-Volume 5, 363 (1951)

5) L.K. Frevel, H.W. Rinn u. H.C. Anderson, Ind.engg.Chem.anal. Edit. 1o, 457 (1938)

6) L.K. Frevel, H.W. Rinn u. H.C. Anderson, Ind.engg.Chem.anal. Edit. 18, 83 (1946)

7) S. Glixelli u. K. Boratynski, Z.anorg. u. allg. Chem. 235, 225 (1938)

8) Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/3, 126 (1962)

9) M. Bodenstein u. G. Dunant, Z.phys.Chem. (Leipzig), 61, 437 (19o8)

1o) M. Bodenstein u. H. Plaut, Z.phys.Chem. (Leipzig), 11o, 399 (1924)

11) H. Igleson, J.Chem.Soc. 13o, 2244 (1927)

12) A. Stock, W. Wustrow, H. Lux u. H. Ramser, Z.anorg. u. allg.Chem. 195, 14o (1931)

13) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Compounds, New York (1963)

14) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution, Darmstadt (1955)

15) N. Wright u. M.J. Hunter, J.Am.Chem.Soc. 69, 8o3 (1947)

16) V.V. Korshak, Y.A. Streptikheer u. L.F. Verlatova, Ž. Obšč. Chim. 17, 1626 (1947)

17) E.T. Mc. Bee u. Mitarbeiter, Ind. engg. Chem. 33, 179 (1941)

18) Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/3, 124 (1962)

19) G. Kortüm, Einführung in die Chemische Thermodynamik, Göttingen/Weinheim (1960)
20) Landolt-Börnstein, Bd. II/4, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961)
21) Linus Pauling, Natur der Chemischen Bindung, Weinheim (1962) S. 470
22) H.A. Levy u. L.O. Brockway, J.Am.Chem.Soc. 59, 2085 (1932)
23) J. Goubeau u. W. Bues, Z. anorg. u. allg. Chem. 268, 221 (1952)
24) G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Stuttgart (1955)
25) E. MERCK AG, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt 3. Auflage
26) C.W. Milner u. P.J. Phennak, Analyst 79, 475 (1954)
27) P. Ehrlich, G. Pietzka, Z. anal. Chem. 133, 84 (1951)
28) J.C. Warf, Analyt. Chem. 26, 342 (1954)
29) E. Berl u. W. Forst, Z. anal. Chem. 98, 311 (1934)
30) Landolt-Börnstein, Bd. II/2, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961)
31) H.W. Thompson u. R.B. Temple, J.Chem.Soc. 1422 (1948)
32) P.J.H. Woltz u. A.H. Nielson, J.Chem.Phys. 20, 307 (1952)
33) R.H. Pierson, A.N. Fletcher u. C. Gantz, Analyt. Chem. 28, 1218 (1956)
34) Landolt-Börnstein, Bd. I/2-4, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961)
35) A.H. Nielson, T.G. Burke, P.J.H. Woltz u. E.A. Jones, J.Chem.Phys. 20, 596 (1952)
36) H. Hecht, G. Jander u. H. Schlapmann, Z. anorg. u. allg.Chem. 254, 255 (1947)
37) H. Funk u. W. Weiss, Z. anorg.u.allg. Chem. 295, 327 (1958)
38) F.J. Morin, Phys. Rev. Letters 3, 34 (1959)
39) A.U. Seybold u. H.T.J. Sumsion, J. Metals 5, 292 (1953)
40) N. Schönberg, Acta Chem.Scand. 8, 221 (1954)
41) W. Rostoker u. A.S. Yamamoto, Trans.Am.Soc.Metals 47, 1002 (1955)
42) W. Klemm u. L. Grimm, Z. anorg. u.allg. Chem. 250, 42 (1942)

43) S. Westman, Acta Chem. Scand. 17, 749 (1963)

44) S. Westman u. C. Nordmark, Acta Chem. Scand. 14, 465 (1960)

45) G. Anderson, Acta Chem. Scand. 8, 1599 (1954)

46) G. Brauer, Handbuch der präp. Anorg. Chemie, Bd. II, 1109 (1963)

47) J. Stadler, Dissertation, Tübingen (1959)

48) H. M. Richardson, F. Ball u. G. R. Rigby, Trans. Brit. Ceram. Soc. 53, 376 (1954)

49) B. Reuter, Z. Angew. Chem. 17, 759 (1964)

50) Handbook of Chemistry and Physics, 44th Edition, 2438 (1963)

51) H. Willard u. Ph. Young, J. Am. Chem. Soc. 55, 3260 (1933)

L e b e n s l a u f

Am 21. März 1931 wurde ich als Sohn des Schreinermeisters Anton Pausewang und seiner Frau Beate geb. Kosar in Loosch, Sudetenland, geboren. Von 1937 - 1941 besuchte ich die Volksschule und von 1941 - 1945 die Realschule in Dux.

Im Herbst 1945 wurden meine Eltern und ich aus dem Sudetenland ausgewiesen. Nach einjährigem Aufenthalt in der sowjetischen Besatzungszone kam ich nach Stuttgart. 1947 trat ich als Lehrling in die Allianz-Lebensversicherungs-AG ein. Die Lehrzeit beendete ich 1950 mit der Kaufmannsgehilfenprüfung.

Ab 1951 besuchte ich neben meiner damaligen Beschäftigung als kaufmännischer Angestellter das Abendgymnasium in Stuttgart und machte dort 1954 die Reifeprüfung.

Anschließend studierte ich an der Universität Köln und Tübingen bis zu meinem Staatsexamen im Frühjahr 1962 Chemie und die Beifächer Physik und Biologie. Danach begann ich mit meiner Doktorarbeit bei Herrn Professor Dr. W. Rüdorff am Chemischen Institut der Universität Tübingen. Ab September 1963 wurde ich mit der Verwaltung einer planmäßigen Assistentenstelle betraut.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich besonders den Herren Professoren Dr. E. Bünning, Dr. K. Grell, Dr. G. Kortüm, Dr. H. Krüger, Dr. G. Möllenstedt, Dr. E. Müller, Dr. W. Rüdorff und Dr. G. Wittig.